

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. FOERSTER-Dresden, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U.S.A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMAN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann

Göttingen

und

Wilhelm Biltz

Hannover und Göttingen



LEIPZIG ← VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. — .60, Ausland Rm. — .80

Ausgegeben am 19. August 1930

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt

	Seite
A. v. KISS-Szeged (Ungarn): Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion. I. Die Neutralsalzwirkung in verdünnten Lösungen. Nach Untersuchungen von IRENE BOSSÁNYI. Mit 2 Figuren im Text. (10. Juni 1930)	289
O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN-München: Revision des Atomgewichtes des Rheniums. Analyse des Silberperrhenats. (31. Juli 1930.)	309
W. HERZ-Breslau: Über Verdampfungswärmen beim absoluten Nullpunkte. (21. Juni 1930)	318
W. HERZ-Breslau: Lichtbrechung und Molekelraum bei kristallisierten Salzen. (21. Juni 1930)	320
G. SCHIKORR-Berlin-Dahlem: Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen(III)hydroxyd. Mit 1 Figur im Text. (20. Mai 1930)	322
GUNNAR ASSARSSON-Stockholm: Die Einwirkung von Kalkwasser auf Aluminiummetall. (23. Juni 1930)	333
O. VON DEINES und G. ELSTNER-Berlin: Über die Konstitution der hydro-schwefeligen Säure. Mit 1 Figur im Text. (24. Juni 1930)	340
H. KAUTSKY und E. GAUBATZ-Heidelberg: Zur Chemie der adsorptiven Bindung. I. Mit 5 Figuren im Text. (28. Juni 1930)	382
ULRICH HOFMANN und EDELTRAUD GROLL-Berlin: Die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd an Eisen III. Die Bildung von Eisenoxyden und Eisenkarbiden im Bodenkörper. Mit 1 Figur im Text. (29. Juni 1930)	414

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- F. WEVER und A. MÜLLER: Über das Zweistoffsystem Eisen-Bor und über die Struktur des Eisenborids Fe_4B_2 . (25. Juli 1930.)
- F. WEVER und A. MÜLLER: Über den Aufbau der Mischkristalle des Eisens mit Beryllium und Aluminium. (25. Juli 1930.)
- E. JÄNECKE und E. RATLEFS: Über das System $NH_4NO_2-H_2O$. (26. Juli 1930.)
- P. PFEIFFER, TH. FLEITMANN und T. INONE: Zur Theorie der Metallhydratationen. (26. Juli 1930.)
- P. PFEIFFER: Die Zähigkeit mehrwertiger negativer Reste. (26. Juli 1930.)
- O. RUFF und R. KEIM: Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlearten mit Fluor I. Das Kohlenstoff-4-fluorid- CF_4 - (Tetrafluormethan.) (30. Juli 1930.)
- G. HÜTTIG und A. ARBES: Beiträge zur Kenntnis der Oxyhydrate. XXXI. Das System Strontiumoxyd-Wasser. (30. Juli 1930.)
- O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN: Revision des Atomgewichtes des Rheniums. Analyse des Silberperrhenats. (31. Juli 1930.)
- G. JANDER und A. WINKEL: Über amphotere Oxyhydrate, deren wäßrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. X. Mitteilung. Die Hydrolysevorgänge und Aggregationsprodukte in wässrigeren Eisen(3)salzlösungen. (1. August 1930.)
- F. KRAUSS und H. STEINFELD: Über die Herstellung von reinen Rheniumverbindungen. (4. August 1930.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Über die Neutralsalzwirkung der Ferri-Jodionenreaktion

I. Die Neutralsalzwirkung in verdünnten Lösungen

Von A. v. KISS

Nach Untersuchungen von IRENE BOSSÁNYI

Mit 2 Figuren im Text

I. Einleitung

In einer unlängst erschienenen ausgezeichneten Arbeit hat N. SASAKI¹⁾ den Mechanismus der Ferri-Jodionenreaktion:



behandelt. Weil er die Neutralsalzwirkung nur nebenbei gestreift hatte, so haben wir es nicht für überflüssig gehalten, diese vom Standpunkte der BRÖNSTED'schen Theorie eingehender zu untersuchen. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in dem folgenden kurz berichten.

2. Die Meßmethode

Weil die Reaktion in ihrem weiteren Verlaufe mehrfach gestört wird, so haben wir mit der von SASAKI empfohlenen Methode die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion gemessen. In einem zweischenkeligen Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen von etwa 100 cm³ Inhalt wurde in den einen Schenkel die Ferri- und eventuell auch die Neutralsalzlösung und in den anderen die Jodkali-Thiosulfat- und Stärkelösung gegossen. Wenn die Lösungen die Temperatur des Thermostaten angenommen haben, werden sie miteinander vermischt und mit Stoppuhr die Zeit der Blaufärbung gemessen. Diese Methode ist nur anwendbar:

Wenn die Stärkelösung den Verlauf der Reaktionen nicht stört. Dies bestätigen die Versuche von SASAKI (S. 185) und auch unsere Untersuchungen (Tabelle 1)²⁾. Doch wurde bei allen Versuchen dieselbe Menge (1 cm³) einer gleich bereiteten Stärkelösung benutzt.

¹⁾ N. SASAKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 181, 291.

²⁾ Die Berechnungsweise und die Erklärung der Tafel kann erst später geben werden.

Tabelle 1
 $\text{NaCl} = 0,010, \text{FeCl}_3 = 0,0049. d x = 0,0002355$

Stärke	$d t$	k_2
1 cm ³	0,41	2530
2 cm ³	0,41	2530
3 cm ³	0,41	2530
4 cm ³	0,40	2470
5 cm ³	0,41	2530
6 cm ³	0,41	2530

Wenn die Stärkelösung ein idealer Indikator wäre. Dies trifft aber nicht zu. So haben wir auch ohne Thiosulfatzusatz die Zeit der Blaufärbung gemessen und die so ermittelten Zeiten bei den definitiven Versuchen als Korrektion angebracht. Wie aus den Daten in der Tabelle 2 ersichtlich, braucht man dies nur bei den verdünntesten Lösungen zu berücksichtigen.

Tabelle 2

KJ	FeCl_3	Zeit
0,0050	0,00245	0,054
0,0075	0,00367	0,022
0,0100	0,00490	0,005
0,0125	0,00612	—
0,0025	0,00245	0,170
0,0050	0,00490	0,033
0,0075	0,00735	0,010
0,0100	0,00980	—
0,0025	0,00490	0,076
0,0038	0,00735	0,026
0,0050	0,00980	0,005
0,0063	0,01225	—

Wenn man die Reaktion:

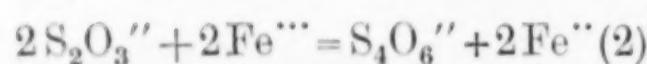


Tabelle 3

$\text{KJ} = 0,010, \text{FeCl}_3 = 0,0049$
 $\text{Zeit Korr.} = 0,005$

$d x \cdot 10^3$	$d t$	k_2
0,1382	0,222	2740
0,2073	0,333	2710
0,2763	0,455	2690
0,3454	0,571	2760
0,4145	0,700	2780

Tabelle 4

$\text{KJ} = 0,0050, \text{FeCl}_3 = 0,0049$
 $\text{Zeit Korr.} = 0,033$

$d x \cdot 10^3$	$d t$	k_2
0,0631	0,366	3160
0,1363	0,740	3380
0,1995	1,090	3270
0,2726	1,500	3310
0,3350	1,840	3360
0,3787	2,070	3390

neben der Reaktion (1) vernachlässigen darf. Weil nach den Untersuchungen von J. HOLLUTA und F. MARTINI¹⁾ die Reaktion der Ferri- und Thiosulfationen ziemlich rasch vor sich geht, so sollte sie berücksichtigt werden, sonst fallen die Konstanten größer aus. Um über diese Wirkung klar zu werden, haben wir bei verschiedener relativer Konzentration der Reaktionskomponenten mit wechselndem Thiosulfatzusatz Versuche ausgeführt und in den Tabellen 3—5 die Resultate zusammengestellt.

¹⁾ J. HOLLUTA u. F. MARTINI, Z. anorg. u. allg. Chem. 140 (1924), 206; 141 (1925), 23, 321.

Tabelle 5

KJ = 0,0050, FeCl₃ = 0,0098. Zeit Korr. = 0,005

<i>d x . 10³</i>	<i>d t</i>	<i>k₂</i>
0,1363	0,405	2330
0,1995	0,588	2350
0,2726	0,767	2510
0,3358	0,951	2490
0,3787	1,033	2570
0,4418	1,183	2650

tate dreier Versuchsreihen wiedergegeben.¹⁾ Wie ersichtlich bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten, bzw. beim Überschusse der Ferriionen fallen die Konstanten größer aus, wenn die zugesetzte Thiosulfatmenge erhöht wird. Ein Zeichen dafür, daß die Reaktion (2) zur Geltung gelangt. Leider kann die Korrektion wegen der Störungen der Reaktion (2) nicht angebracht werden. So haben wir lieber nicht korrigiert, sondern wir versuchten den störenden Einfluß der Reaktion (2) so herabzusetzen, daß wir eine möglichst kleine Thiosulfatmenge zugesetzt haben. Bei den Untersuchungen über die Neutralsalzwirkung versuchten wir diesen Einfluß dadurch herabzusetzen, daß wir einen Jodionenüberschuß benutzt haben.

Wenn das gebildete Jod durch die Reaktion:



rasch genug rückverwandelt wird, was ohne Zweifel besteht.

Weil, wie SASAKI gezeigt hat (S. 185), das von Jod befreite Reaktionsgemisch lichtunempfindlich ist, so wurden die Versuche bei zerstreutem Tageslichte ausgeführt. Die Versuchstemperatur war 25° C. Die Temperatur des Thermostaten war innerhalb 0,02° C konstant. Alle benutzten Stoffe waren p. a. Präparate von KAHLENBAUM-SCHERING, die auf Reinheit untersucht und entsprechend rein gefunden wurden. Die Konzentration der Ferrisalzlösung wurde jodometrisch kontrolliert.

3. Der Mechanismus der Reaktion

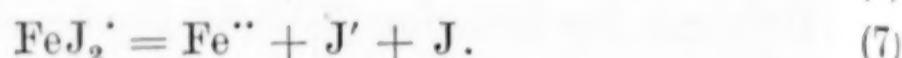
Wie SASAKI gezeigt hat, geht die stöchiometrisch viermolekulare Reaktion bimolekular vor sich. Richtiger, wenn die Hydrolyse des Ferrisalzes durch Säurezusatz herabgesetzt wird, ist sie für die Ferriionen monomolekular (S. 193) und für die Jodionen liegt die

¹⁾ Die Erklärung der in den Tabellen vorkommenden Bezeichnungen kann erst später gegeben werden.

Reaktionsordnung zwischen eins und zwei (S. 203). Er möchte diesen Befund damit erklären, daß die $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$ bzw. FeJ_2^{\cdot} -Ionen sich monomolekular umwandeln (S. 291). Alle beiden Reaktionen gehen mit meßbarer Geschwindigkeit nebeneinander vor sich, nur die FeJ_2^{\cdot} -Komplexe sollen sich rascher umsetzen als die $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$ -Ionen. Weil aber die erstgenannte Verbindung in kleinerer Konzentration anwesend ist, so herrscht die Reaktion des $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$ -Komplexes vor. Demzufolge bekommt man keine gerade Zahl für die Ordnung der Reaktion.¹⁾ Wenn SASAKI's Gedankengang richtig ist, so bestehen die zwei Ionengleichgewichte:



und die entstehenden Komplexe wandeln sich monomolekular um:



Darauf folgt die rasche Reaktion:



Indem die Reaktionen (6) und (7) geschwindigkeitsbestimmend sind, so bestehen die Differentialgleichungen:

$$-dc_1/dt = k_1' c_{\text{FeJ}} = k_1' K_1 c_{\text{Fe}} c_{\text{J}} \quad (\text{I})$$

$$-dc_2/dt = k_2' c_{\text{FeJ}_2^{\cdot}} = k_2' K_2 c_{\text{Fe}} c_{\text{J}}^2. \quad (\text{II})$$

Darin bedeuten a und b die mol. Anfangskonzentrationen der Ferri- und Jodionen, x und y die Variablen nach den Gleichungen (VI) und (VII) und wir setzen $k_1' K_1 = k_1$ und $k_2' K_2 = k_2$. Endlich vernachlässigen wir die durch die Komplexbildung verursachte Konzentrationsänderung der Reaktionskomponenten. Dies ist gestattet, indem die Verbindungen $\text{FeJ}^{\cdot\cdot}$ und FeJ_2^{\cdot} als Stoßkomplexe nur in sehr kleiner Konzentration anwesend sein können. Weil die Jodionenkonzentration, solange das zugesetzte Thiosulfat verbraucht wird, konstant bleibt, können die Gleichungen auch geschrieben werden:

$$dx/dt = k_1(a - 2x)b \quad (\text{III})$$

$$dy/dt = k_2(a - 2y)b^2. \quad (\text{IV})$$

¹⁾ Neben den erwähnten Komplexen werden noch der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches entsprechend andere reaktionsfähige Komplexe (S. 297) bestehen. Wenn alle diese beachtet werden müssen, so bekommt man eine sehr verwickelte Geschwindigkeitsgleichung, die schwer zu handhaben ist. So wird die oben eingeführte und nach den Untersuchungen von SASAKI zugelassene Vernachlässigung nötig. Diese Frage wird in einem späteren Artikel noch ausführlicher besprochen.

Wie bekannt, erleiden die Ferriionen in wäßrigen Lösungen eine Hydrolyse.¹⁾



Weil nach SASAKI (S. 195) die hydrolysierten Ferriionen gegenüber den Jodionen beinahe wirkungslos sind, so muß wegen der Hydrolyse an die Konzentration der Ferriionen eine Korrektion angebracht werden. Wenn die Menge der hydrolysierten Ferriionen mit x und die voraus zugesetzte Säurekonzentration mit c bezeichnet werden, so kann z aus der Gleichung:

$$Z = \frac{-(K + c) + \sqrt{(K + c)^2 + 4aK}}{2}. \quad (\text{V})$$

ermittelt werden. Bei 25° C wurde $K = 0,00248$ gesetzt.²⁾ Zur Berechnung der Versuchsdaten dienen dann die Gleichungen:

$$d x/d t = k_1 (a - 2x - z) b \quad (\text{VI})$$

$$d y/d t = k_2 (a - 2y - z) b^2 \quad (\text{VII})$$

und im Falle, wenn alle beide Reaktionen beachtet werden müssen:

$$(d x + d y)/d t = b (a - 2x - 2y - z) (k_1 + k_2) b \quad (\text{VIII})$$

Zur Vereinfachung der Berechnungen wurde die Differentialform der Gleichungen benutzt.

4. Die Forderungen der Brönsted'schen Theorie

Nach J. N. BRÖNSTED³⁾ können die Gleichungen (VI) und (VII) auch geschrieben werden:

$$d x/d t = h_1 (a - 2x - z) b f_1 f_3/f_2 \quad (\text{IX})$$

$$d y/d t = h_2 (a - 2y - z) b^2 f^2 f_3/f_1. \quad (\text{X})$$

Hier bedeuten h_1 und h_2 die von der Ionenkonzentration unabhängigen Geschwindigkeitskonstanten und $f_1 - f_3$ sind die Aktivitätskoeffizienten der 1—3 geladenen Ionen. Zwischen h und k besteht die Relation:

$$k_1 = h_1 f_1 f_3/f_2 \quad \text{bzw.} \quad k_2 = h_2 f_1^2 f_3/f_1. \quad (\text{XI})$$

Weil die Reaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen vor sich gehen, so werden sie eine negative Salzwirkung zeigen, d. h. mit wachsender Ionenkonzentration werden k_1 und k_2 abnehmen, wenn auch die Reaktion glatt bi- oder trimolekular vor sich geht,

¹⁾ H. M. GODWIN, Z. phys. Chem. **21** (1896), 1; N. BJERRUM, Z. phys. Chem. **59** (1907), 356.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Phys. Chem. Tab. 5. Aufl. **2**, 1168.

³⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **102** (1922), 119; **115** (1925), 337.

h_1 und h_2 bleiben der Theorie gemäß dagegen konstant. Indem während der Reaktion die Ladungszahl der Ferriionen um eins vermindert wird, und aus den Jodionen die neutralen Jodmoleküle entstehen, so nimmt die Ionenkonzentration mit dem Fortschreiten der Reaktion ab. Weil die Reaktion eine negative Salzwirkung hat, so müssen wegen der Abnahme der Ionenkonzentration die bi- oder trimolekular gerechneten Konstanten k_1 und k_2 auch bei streng bi- oder trimolekularem Verlauf der Reaktion ansteigen. h_1 und h_2 bleiben dagegen konstant.

Neben dieser primären kinetischen Salzwirkung¹⁾ wird noch eine sogenannte sekundäre Salzwirkung dadurch bestehen, daß das Hydrolysegleichgewicht [Reaktion (9)] durch Neutralsalze verschoben wird. Dies macht aber in verdünnten Lösungen nicht viel aus, so haben wir es nicht berücksichtigt.

Zur Berechnung von h_1 und h_2 sind die Aktivitätskoeffizienten der in der Reaktion beteiligten Ionen nötig. Weil sie nicht bekannt sind, so haben wir mit der Gleichung²⁾

$$-\log f = 0,50 n^2 \sqrt{\mu} \quad (\text{XII})$$

berechnet. Hier ist n die Ladungszahl des Ions und μ die Ionenstärke: $\mu = \Sigma 1/2 c n^2$ nach LEWIS³⁾. Wenn in die Gleichungen (XI) die entsprechenden Werte der Aktivitätskoeffizienten eingesetzt werden, so bekommt man:

$$\log k_1 = \log h_1 - 3,0 \sqrt{\mu} \quad \text{bzw.} \quad \log k_2 = \log h_2 - 2,0 \sqrt{\mu}. \quad (\text{XIII})$$

Indem die Zahlenfaktoren (3 bzw. 2) der beiden Gleichungen genug verschieden sind, so bekommt man nur bei richtiger Wahl der Reaktionsordnung eine konstante Größe für h_1 bzw. für h_2 . So gestattet die Neutralsalzregel von BRÖNSTED die Bestimmung der Reaktionsordnung bei Ionenreaktionen.

5. Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Wie SASAKI theoretisch ableiten und experimentell zeigen konnte, wird die Ordnung der Reaktion durch konzentrierte (2 mol) Kochsalzlösung herabgesetzt (S. 295—310). Im Sinne der Kürze wegen

¹⁾ Die Klassifizierung der Salzwirkungen vgl. bei BRÖNSTED, Journ. Am. Chem. Soc. 49 (1922), 1.

²⁾ P. DEBYE u. E. HÜCKEL, Phys. Ztschr. 26 (1925), 22, 93; E. HÜCKEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 322.

³⁾ E. N. LEWIS u. N. RANDALL, Thermodynamik. J. Springer, Leipzig (1922), 332.

hier nicht wiederholbarer Beweisführung begünstigen verdünnte Lösungen dagegen den trimolekularen Verlauf der Reaktion.¹⁾ So kann man erwarten, daß besonders bei Jodionenüberschuß die Geschwindigkeit der Jodbildung durch die Gleichung (X) angegeben werden kann. Sind die Ferriionen im Überschusse, so sollte eher die Gleichung (IX) gelten, und nur bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten braucht man alle beide Reaktionen zu berücksichtigen. Weil wir mit einer Ionenreaktion zu tun haben, so werden k_1 und k_2 bei richtiger Wahl der Ordnung der Reaktion mit wachsender Ionenstärke abnehmen.

Tabelle 6

KJ	FeCl ₃	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$V\mu$	k_1	k_2	h_2	k_2 ber.
0,0050	0,00245	0,1369	1,725	0,000856	0,127	17,7	3550	6360	3530
0,0075	0,00367	0,1964	0,741	0,001530	0,158	23,1	3080	6380	3070
0,0100	0,00490	0,2618	0,421	0,002265	0,183	27,5	2746	6380	2730
0,0125	0,00617	0,3927	0,339	0,003000	0,206	30,9	2470	6380	2460
0,0150	0,00735	0,5240	0,283	0,003770	0,228	32,7	2180	6230	2200
0,0175	0,00857	0,6545	0,230	0,004505	0,243	36,1	2060	6320	2060
0,0200	0,00980	0,7854	0,190	0,005382	0,250	38,4	1920	6240	1940

Mittel: 6330

Tabelle 7

KJ	FeCl ₃	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$V\mu$	k_1	k_2	h_2	k_2 ber.
0,00250	0,00490	0,0677	1,405	0,002395	0,159	8,5	3400	7080	3340
0,00375	0,00735	0,1964	1,286	0,004003	0,199	10,5	2810	7030	2780
0,00500	0,00980	0,1994	0,588	0,005806	0,232	11,2	2350	6820	2380
0,00625	0,01225	0,2580	0,440	0,007630	0,263	12,9	2070	6950	2090
0,00750	0,01470	0,3927	0,400	0,009460	0,290	13,8	1840	7010	1830
0,00875	0,01720	0,4582	0,319	0,011400	0,307	14,4	1640	6740	1690
0,01000	0,01960	0,8160	0,416	0,013080	0,337	14,9	1490	7080	1470

Tabelle 8

KJ	FeCl ₃	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$V\mu$	k_1	k_2	h_2	k_2 ber.
0,00250	0,00245	0,0306	1,435	0,000913	0,117	10,6	4240	7230	3950
0,00500	0,00490	0,0632	0,366	0,002399	0,168	15,8	3160	6860	3120
0,00750	0,00735	0,4077	0,733	0,003852	0,210	19,3	2570	6750	2570
0,01000	0,00980	0,5436	0,455	0,005547	0,243	21,5	2150	6580	2210
0,01250	0,01225	0,6795	0,321	0,007310	0,266	22,6	1810	6560	1990
0,01500	0,01470	0,8154	0,238	0,009130	0,302	24,4	1630	6570	1680
0,01750	0,01715	0,9513	0,183	0,011120	0,329	26,4	1510	6850	1490
0,02000	0,01960	1,0870	0,150	0,012870	0,343	27,5	1370	6670	1390

Mittel: 6765

¹⁾ Diese Frage im Verbande mit der Neutralsalzwirkung in konzentrierten Salzlösungen wird in einem späteren Artikel behandelt.

Tabelle 9
 $KJ = 0,0050, h_2 = 7150$

$FeCl_3$	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_2 ber.
0,00245	0,129	1,720	0,000856	0,123	18,3	3670	6460	4060
0,00490	0,258	1,418	0,002265	0,169	16,5	3300	7180	3280
0,00735	0,258	0,939	0,003950	0,203	13,8	2740	7000	2810
0,00980	0,258	0,800	0,005150	0,229	12,5	2500	7190	2490
0,01225	0,276	0,670	0,007625	0,260	10,8	2150	7150	2160
0,01470	0,276	0,610	0,009465	0,287	9,6	1910	7170	1910

Mittel: 7150

Tabelle 10
 $FeCl_3 = 0,0049, h_2 = 6470$

KJ	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_2 ber.
0,0050	0,2525	1,493	0,002270	0,169	15,2	3050	6640	2980
0,0075	0,3019	0,820	0,002250	0,177	21,8	2910	6570	2860
0,0100	0,2525	0,410	0,002270	0,182	27,1	2710	6270	2800
0,0125	0,3019	0,319	0,002250	0,190	33,6	2680	6430	2700
0,0150	0,2525	0,200	0,002270	0,197	37,1	2570	6370	2610
0,0175	0,4528	0,289	0,002078	0,205	42,9	2460	6320	2520
0,0200	0,4528	0,230	0,002078	0,210	47,4	2370	6230	2460

Mittel: 6470

Wie ersichtlich, nimmt k_2 ab, wenn bei Jod- bzw. bei Ferriionenüberschuß (Tabelle 6 bzw. 7)¹⁾ oder bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten (Tabelle 7) die Konzentrationen der reagierenden Stoffe gesteigert werden. Weiterhin nimmt k_2 auch dann ab, wenn bei konstanter Jodionenkonzentration die Menge des Ferrisalzes gesteigert wird (Tabelle 9), oder in dem umgekehrten Falle (Tabelle 10). Demgegenüber nimmt k_1 zu, wenn die Jodionenkonzentration erhöht wird. Nur in dem Falle, wenn bei konstanter Jodionenkonzentration die Ferriionenmenge steigt (Tabelle 9), nimmt sie ab. Schon dies Verhalten der Konstanten k_1 bzw. k_2 läßt vermuten, daß die Reaktion eher bi- als trimolekular vor sich gehen wird. Zur Ent-

¹⁾ Hier bedeutet $d x$ die halbe molare Konzentration des zugesetzten Thiosulfates, $d t$ ist der Mittelwert von mehreren Messungen und bedeutet Minuten. Sie muß noch wegen der Unempfindlichkeit des Indikators, der Daten der Tab. 2 entsprechend korrigiert werden. Mit $a - 2x - z$ wird einfacheitshalber die mittlere mol. Konzentration der nicht hydrolysierten Ferriionen, d.h. $(a + a - 2x - z)/2$ während der Meßperiode bezeichnet. μ ist die Ionenstärke, zu deren Berechnung wurde die hydrolysierte Ferrisalzmenge separat beachtet. k_2 ber. bedeutet die mit den h_2 -Mittelwerten mit Hilfe der Gleichung (XIII) berechneten Konstanten. Um Raum zu sparen, werden nur bei einigen Versuchsreihen die zur Berechnung nötigen Versuchsdaten wiedergegeben.

scheidung der Frage müssen die BRÖNSTED'schen Konstanten h_1 und h_2 herangezogen werden.

Wenn unsere Annahme richtig ist, so müssen die mit der Gleichung (XIII) berechneten h_2 -Werte bei allen Versuchen denselben Wert haben. Dies trifft bei den mit Jodionenüberschuß gemachten Versuchen (Tabelle 6 und 10) gut zu. Bei äquivalenter Konzentration der Reaktionskomponenten (Tabelle 8) bzw. beim Überschusse der Ferriionen (Tabelle 7 und 8) sind bei kleinen Konzentrationen Abweichungen zu beobachten, deren Ursachen wegen experimenteller Schwierigkeiten sicher nicht aufgeklärt werden konnten. Von den erwähnten Fällen abgesehen, stimmen die experimentell gefundenen und die mit den h_2 -Mittelwerten berechneten k_2 -Werte miteinander gut überein.

Wenn die $\log k_2$ - bzw. die $\sqrt{\mu}$ -Werte als Ordinaten bzw. als Abszissen aufgetragen werden (vgl. Fig. 1), so bekommt man besonders bei Jodionenüberschuß eine gerade Linie mit der Neigung von 2. Auch ein Zeichen dafür, daß die Reaktion die Neutralsalzregel von BRÖNSTED sogar quantitativ befolgt. Daß die bei verschiedener relativer Konzentration der Reaktionskomponenten erhaltenen Geraden sich gegenseitig nicht decken (was eigentlich sein sollte), sondern mit zunehmender Konzentration der Ferriionen die k_2 -Werte größer ausfallen, kann mit dem Hervortreten der Reaktion (2) erklärt werden.

Nach den angeführten Versuchsdaten kann der angenommene

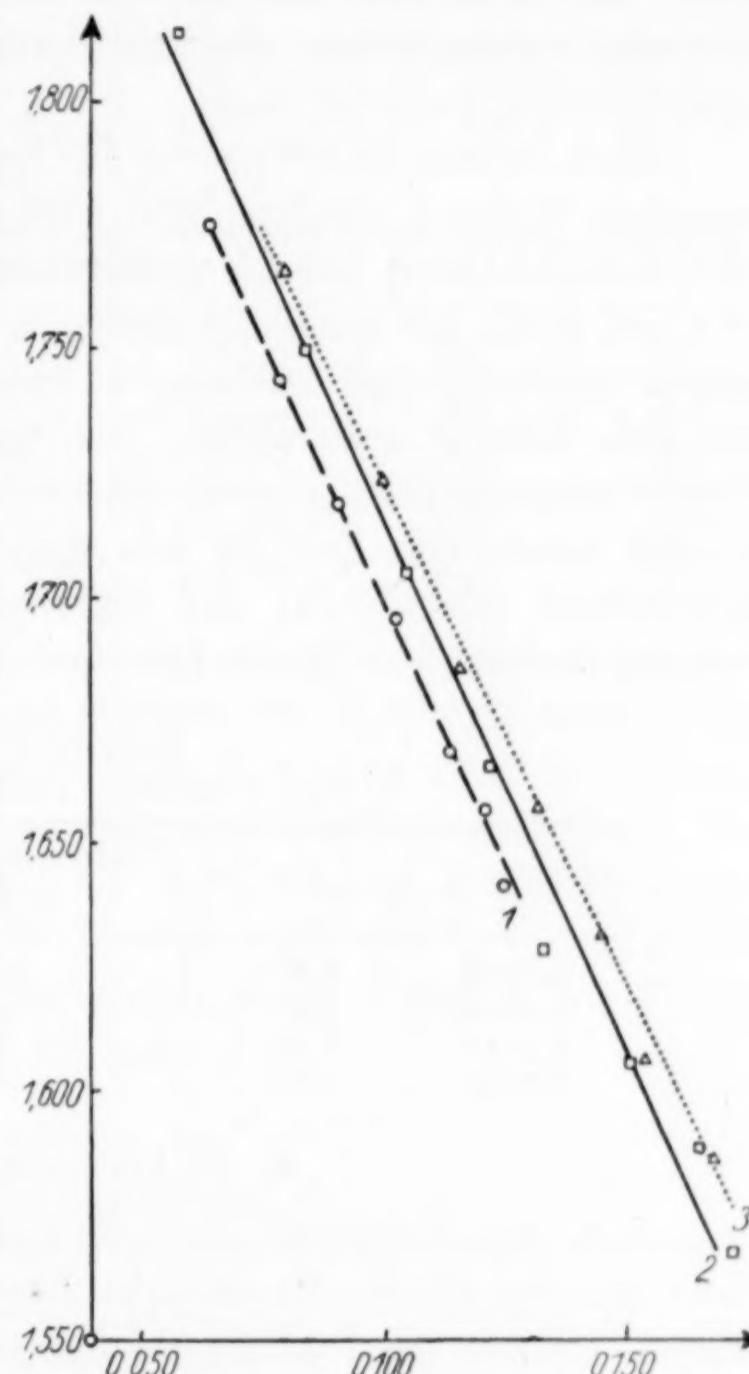


Fig. 1. 1. Tabelle 6. 2. Tabelle 8.
3. Tabelle 7.

Mechanismus der Reaktion als bewiesen betrachtet werden, d. h. die Reaktion ist in verdünnten Lösungen praktisch bimolekular für die Jodionen und monomolekular für die Ferriionen.¹⁾ Die hydrolysierten Ferriionen reagieren nicht mit meßbarer Geschwindigkeit. In verdünnten Lösungen hat also die Reaktion einen anderen Reaktionsmechanismus, als was SASAKI in konzentrierter Natriumchloridlösung gefunden hatte.

Nach SASAKI (S. 199) sollte das kolloidale $\text{Fe}(\text{OH})_3$ eine verlangsamende Wirkung ausüben, weil nach H. M. GODWIN²⁾ und anderen³⁾ die Kolloidbildung nur in verdünnten (0,03 mol)-Lösungen rascher vor sich geht. Die konzentrierteren (0,3—0,1 mol)-Lösungen sind dagegen ziemlich lange haltbar. So haben wir keine verdünntere als 0,1 mol. Lösung aufbewahrt. Sie wurde nur beim Bereiten des Reaktionsgemisches entsprechenderweise verdünnt. Die Ausgangslösung wurde von Zeit zu Zeit durch Geschwindigkeitsmessungen kontrolliert (Tabelle 11) und innerhalb 20 Tagen kein Altern der Lösung beobachtet. Ältere Lösungen wurden nie benutzt.

Tabelle 11
 $\text{NaJ} = 0,0050, \text{FeCl}_3 = 0,0049$

$d x \cdot 10^3$	$d t$	Alter der Lösungen in Stunden	k_2
0,2545	1,47	48	3050
0,2544	1,48	216	3040
0,2540	1,46	240	3050
0,2830	1,62	480	3040

6. Die Neutralsalzwirkung

Nach der BRÖNSTED'schen Theorie sollte die Geschwindigkeitskonstante bei gleicher Ionenstärke denselben Wert haben, unabhängig davon, ob nur die Reaktionskomponenten anwesend sind, oder ob sie teilweise durch Neutralsalze von demselben Typus ersetzt werden. Um diese Forderungen der Theorie zu kontrollieren, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt.

1. Bei gleichbleibender Ferriionenkonzentration wurde das Natriumjodid teilweise durch Natriumchlorid ersetzt (Tabelle 12). Wie

¹⁾ Dementsprechend werden im folgenden größtenteils nur die k_2 -Werte berechnet.

²⁾ H. M. GODWIN, Z. phys. Chem. **21** (1896), 1.

³⁾ E. MALFITANO, Z. phys. Chem. **68** (1911), 232; E. WAGNER, Monatsh. f. Chem. **54** (1913), 931; Koll.-Ztschr. **14** (1914), 149; E. HEIMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **171** (1928), 18.

ersichtlich, nimmt k_1 ungefähr in dem Maße ab, wie die Konzentration der Jodionen. k_2 bleibt dagegen konstant und nur bei dem letzten Versuch fällt sie größer aus. Dies verursacht das Hervortreten der Ferri-Thiosulfationenreaktion, eventuell die Änderung des Reaktionsmechanismus mit zunehmender Natriumchloridkonzentration. Diese Frage wird in einem späteren Artikel noch ausführlicher besprochen.

Tabelle 12
 $\text{FeCl}_3 = 0,0049$

KJ	NaCl	$d x \cdot 10^3$	$d t$	k_1	k_2
0,0200	—	0,4498	0,240	43,7	2190
0,0175	0,0025	0,4491	0,333	36,3	2080
0,0150	0,0050	0,4491	0,433	32,6	2170
0,0125	0,0075	0,4491	0,638	26,2	2100
0,0100	0,0100	0,2994	0,600	22,3	2230
0,0075	0,0125	0,2994	1,067	16,9	2220
0,0050	0,0150	0,2994	2,100	12,3	2500

2. Bei konstanter Ferrisalzkonzentration wurde das Jodnatrium teilweise durch Salzsäure ersetzt (Tabelle 13). k_1 nimmt dabei ab und k_2 fällt etwas größer aus, als bei den Versuchen ohne Säurezusatz. Weiterhin nimmt sie etwas zu mit der Säurekonzentration. Weil durch den Säurezusatz wegen der Zurückdrängung der Hydrolyse die Ionenstärke erhöht wird, werden auch die h_2 -Werte größer. Diese Frage wird später im Verbande mit der Katalyse der Wasserstoffionen noch ausführlicher behandelt.

Tabelle 13
 $\text{FeCl}_3 = 0,0049$

NaJ	HCl	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$V\bar{\mu}$	k_1	k_2	h_2
0,0200	—	0,449	0,240	0,211	43,8	2190	5900
0,0175	0,0025	0,370	0,191	0,212	40,6	2320	6130
0,0150	0,0050	0,370	0,220	0,214	34,5	2330	6240
0,0125	0,0075	0,370	0,302	0,216	30,1	2400	6690
0,0100	0,0100	0,370	0,411	0,218	24,4	2440	6690
0,0075	0,0125	0,247	0,470	0,220	17,8	2380	6630
0,0050	0,0150	0,247	0,962	0,224	12,8	2500	7010

3. Bei konstanter Jodionenkonzentration wurde das Ferrichlorid teilweise durch Aluminiumchlorid ersetzt (Tabelle 14). k_2 nimmt dabei etwas ab. Die Ursache davon ist, daß das Ferrichlorid durch ein weniger hydrolysiertes Salz ersetzt und dadurch die Ionenstärke der Lösung erhöht wird. Daß die Erklärung das Richtige trifft, zeigen die konstant bleibenden h_2 -Werte. Diese drei Versuchsreihen zeigen, daß wir mit

einer reinen Ionenreaktion zu tun haben, die genau die Neutralsalzregel von BRÖNSTED befolgt.

Tabelle 14
NaJ = 0,010

FeCl_3	AlCl_3	$d_x \cdot 10^3$	d_t	$V\mu$	k_2	h_2
0,01000	—	0,2577	0,220	0,236	1980	5870
0,00875	0,00125	0,2577	0,281	0,247	1850	5770
0,00750	0,00250	0,2577	0,342	0,249	1860	5870
0,00625	0,00375	0,1288	0,220	0,251	1790	5730
0,00500	0,00500	0,1288	0,302	0,253	1820	5830
0,00375	0,00625	0,1288	0,460	0,255	1730	5600
0,00250	0,00750	0,1288	0,903	0,258	1700	5710

Nach BRÖNSTED hängt die Salzwirkung von dem Reaktionstypus und von der Ladungszahl der Ionen ab.¹⁾ Die isotopen Ionen üben, in gleicher Konzentration zugesetzt, ungefähr eine gleiche Wirkung aus. Dies nimmt aber mit der Ladungszahl der Ionen rapid zu. Weil die Aktivität eines Ions vorwiegend durch die entgegengesetzt geladenen Ionen beeinflußt wird, so ist die kinetische Salzwirkung der Reaktionen mit positiver Salzwirkung eine fast reine Kationen- oder Anionenwirkung. Bei den Reaktionen mit negativer Salzwirkung setzt sie sich dagegen aus der Kationen- und Anionenwirkung zusammen. So wird sie in dem letzterwähnten Falle verwickelter sein.

Um dies zu zeigen, wurden bei gleichbleibender Konzentration der Reaktionskomponenten ($\text{FeCl}_3 = 0,0049$, NaJ bzw. KJ = 0,010) in Lösungen einiger Neutralsalze Versuche ausgeführt (Tabelle 15). Zu diesen Versuchen konnten, um die primäre kinetische Salzwirkung rein zu bekommen, nur Neutralsalze benutzt werden, die mit keinem der Ausgangsstoffe in Reaktion treten. So mußten z. B. die Sulfate aus später ersichtlichen Gründen fortgelassen werden. Ebenso konnten die Kadmiumsalze wegen der Bildung von CdJ_3 -Komplexen²⁾ in ihren Wirkung nicht untersucht werden. Um Raum zu sparen, sind nur die k_2 - und h_2 -Werte angegeben (Tabelle 15). Wie ersichtlich, ändert sich k_2 dem Salztypus entsprechend ganz verschieden mit der mol. Konzentration des Neutralsalzes. h_2 bleibt dagegen, abgesehen von den kleineren Abweichungen (die später erklärt werden) ziemlich konstant. In jedem Falle, wenn die Ionenstärke der Lösung größer als 0,15 wird, nimmt sie zu. Die Erklärung dafür ist, daß die zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten benutzte Gleichung (XII) nicht mehr gültig

¹⁾ J. N. BRÖNSTED, Z. phys. Chem. **102** (1922), 176.

²⁾ MC BAIN, Z. Elektrochem. **11** (1905), 215.

ist. Diese Versuchsdaten könnten noch durch die Untersuchung von mehreren Neutralsalzen ergänzt werden. Wesentlich Neues könnte man aber auch in dem Falle kaum bekommen. So haben wir diese Frage nicht weiter verfolgt.

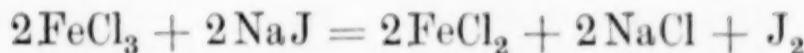
Tabelle 15
NaJ bzw. KJ = 0,010; FeCl₃ = 0,0049

Mol. Salz Konz.	0,005	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200
Die k_2 -Werte										
H ₄ NCl . .	2240	2140	1670	1330	1130	964	844	775	708	639
LiCl . . .	2280	2070	1680	1380	1140	991	866	790	708	645
HCl* . .	2690	2590	2130	1680	1270	1140	1010	900	790	708
KBr* . .	2470	2360	2030	1660	1470	1320	1190	1080	996	980
KClO ₃ * . .	2610	2340	2050	1790	1500	1280	1130	1070	997	916
NaNO ₃ . .	2510	2260	2140	1720	1470	1320	1150	996	896	861
MgCl ₂ . .	1980	1710	1240	930	718	606	525	462	436	403
AlCl ₃ . .	1600	1360	907	642	512	425	374	333	319	310
Die h_2 -Werte										
H ₄ NCl . .	5470	5530	5040	4990	5120	5180	5250	5540	5520	5880
LiCl . . .	5560	5350	5090	5180	5160	5320	5390	5640	5520	5940
HCl* . .	6250	6850	6950	7120	6490	6050	6340	6500	6640	6720
KBr* . .	6030	6080	6120	6220	6650	7010	7400	7690	8210	9020
KClO ₃ * . .	6380	6030	6190	6700	6780	6870	7030	7650	7780	8440
NaNO ₃ . .	5780	5520	5590	5510	5980	6170	6200	6110	6710	7280
MgCl ₂ . .	5080	5390	5420	5510	5510	5600	6490	8190	8640	9920
AlCl ₃ . .	5040	5520	6480	9150	—	—	—	—	—	—

Die mit * bezeichneten Versuche wurden mit KJ ausgeführt

7. Die hemmende Wirkung der Ferro und Sulfationen

Wie SASAKI gezeigt hat (S. 187—193), üben die Ferriionen eine stark verlangsamende Wirkung aus. Um dies zu zeigen, haben wir die Reaktion:



in der Weise reproduziert, daß wir das Ferrichlorid bzw. das Natriumjodid teils durch Ferrochlorid bzw. durch Natriumchlorid ersetzt haben. Zwischen der originellen und der so reproduzierten Reaktion besteht der Unterschied, daß in dem letzterwähnten Falle das gebildete Jod (um der Gegenreaktion vorzubeugen) mit Thiosulfat weggeschafft wird. Die stark verlangsamende Wirkung der Ferroionen zeigen die abnehmenden h_2 -Werte (Tabelle 16). Wenn die Ferroionen keine verlangsamende Wirkung hätten, so müßten die k_2 -Werte mit zunehmender Ferrosalzkonzentration wegen Abnahme der Ionenstärke ansteigen. Diese verlangsamende Wirkung möchte SASAKI so erklären, daß die Ferroionen während der Periode des Zusammentreffens der Ferri- und Jodionen bis zum Schluß der chemischen Umwandlung eine hemmende

Wirkung ausüben. Wenn der von uns benutzte Mechanismus angenommen wird, so kann diese Wirkung folgenderweise schematisiert werden:



Tabelle 16

NaJ	NaCl	FeCl ₃	FeCl ₂	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
0,0150	—	0,01470	—	0,4864	0,160	0,00954	0,303	1420	5730
0,0125	0,0025	0,01225	0,0025	0,3648	0,270	0,00762	0,286	1150	4290
0,0100	0,0050	0,00980	0,0050	0,2432	0,491	0,00575	0,282	863	3160
0,0075	0,0075	0,00735	0,0075	0,1261	1,147	0,00406	0,273	464	1630
0,0050	0,0100	0,00490	0,0100	0,1216	6,670	0,00236	0,262	309	1130

Um über die hemmende Wirkung der Sulfationen ein Bild zu bekommen, haben wir bei gleichbleibender Konzentration der Reaktionskomponenten in Kaliumsulfatlösungen Versuche ausgeführt (Tabelle 17). Um die Verlangsamung zu zeigen, wurden die k_2 -Werte, eine normale primäre kinetische Salzwirkung angenommen, mit der Gleichung (XIII), $h_2 = 6150$ gesetzt, berechnet. Es besteht ein sehr großer Unterschied zwischen den berechneten und experimentell gefundenen k_2 -Werten. Die verlangsamende Wirkung der Sulfationen kann vielleicht mit der Bildung des nicht reaktionsfähigen Komplexes FeSO₄ erklärt werden.

Tabelle 17
KJ = 0,01, FeCl₃ = 0,0049, $d x = 0,0000698$

K ₂ SO ₄	$d t$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2	$k_{2\text{ber.}}$
—	—	0,184	2610	6060	2630
0,005	0,41	0,220	711	1960	2400
0,010	1,00	0,254	292	941	2380
0,015	1,84	0,280	156	566	1690
0,020	2,85	0,306	102	418	1490
0,025	3,83	0,329	76,1	346	1340
0,050	9,75	0,419	29,9	207	886
0,075	16,40	0,508	17,8	184	588
0,100	24,30	0,577	12,0	171	428

8. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen

Als bei der Untersuchung der Neutralsalzwirkung das Jodnatrium teilweise durch Salzsäure ersetzt wurde, haben wir etwas ansteigende Konstanten erhalten. Dies Verhalten haben wir der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen zugeschrieben. Um dieser Frage näher zu kommen, haben wir bei gleicher Konzentration der Reaktionskomponenten das Chlornatrium sukzessive mit Salzsäure versetzt (Tabelle 18). Die Versuche mit Säurezusatz haben höhere Werte.

Es besteht aber keine strenge Proportionalität mit der Wasserstoffionenkonzentration. So kann diese Wirkung nicht als reine katalytische Wirkung aufgefaßt werden.

Tabelle 18
 $\text{FeCl}_3 = 0,0049$, $\text{NaJ} = 0,010$

NaCl	HCl	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
—	—	0,445	0,933	0,374	1100	6160
0,0125	0,0875	0,445	0,933	0,373	1100	6130
0,0250	0,0750	0,445	0,933	0,373	1100	6130
0,0375	0,0625	0,445	0,940	0,372	1090	6060
0,0500	0,0500	0,297	0,600	0,372	1150	6380
0,0625	0,0375	0,297	0,600	0,371	1130	6240
0,0750	0,0250	0,297	0,616	0,371	1120	6180
0,0815	0,0125	0,297	0,650	0,370	1040	5720
0,1000	—	0,297	0,300	0,365	1020	5540

Um dies zu zeigen, haben wir die in der Tabelle 6 angegebenen Versuche in Gegenwart von Salzsäure wiederholt (Tabelle 19). Wenn die $\log k_2$ und $\sqrt{\mu}$ -Werte als Ordinaten und Abszissen aufgetragen werden (vgl. Fig. 2; um Raum zu sparen, wurden die Geraden gegenseitig verschoben), bekommt man Gerade, die bei verschiedener Säurekonzentration andere Neigung haben. Dies Verhalten zeigt, daß neben der Katalyse auch der Reaktionsmechanismus geändert wurde. Diese Frage wird in einem späteren Artikel noch ausführlicher besprochen.

Tabelle 19

KJ	FeCl_3	$d x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$\sqrt{\mu}$	k_2	h_2
$\text{HCl} = 0,0093$							
0,0050	0,00245	0,1302	0,816	0,001900	0,169	3360	7320
0,0075	0,00367	0,2604	0,550	0,002730	0,192	3080	7470
0,0100	0,00490	0,2604	0,250	0,003730	0,214	2790	7480
0,0125	0,00612	0,3906	0,216	0,004629	0,232	2500	7280
0,0150	0,00735	0,5208	0,182	0,005534	0,256	2300	7470
0,0175	0,00875	0,6150	0,155	0,006434	0,271	2130	7430
0,0200	0,00980	0,7812	0,138	0,007354	0,290	1930	7320

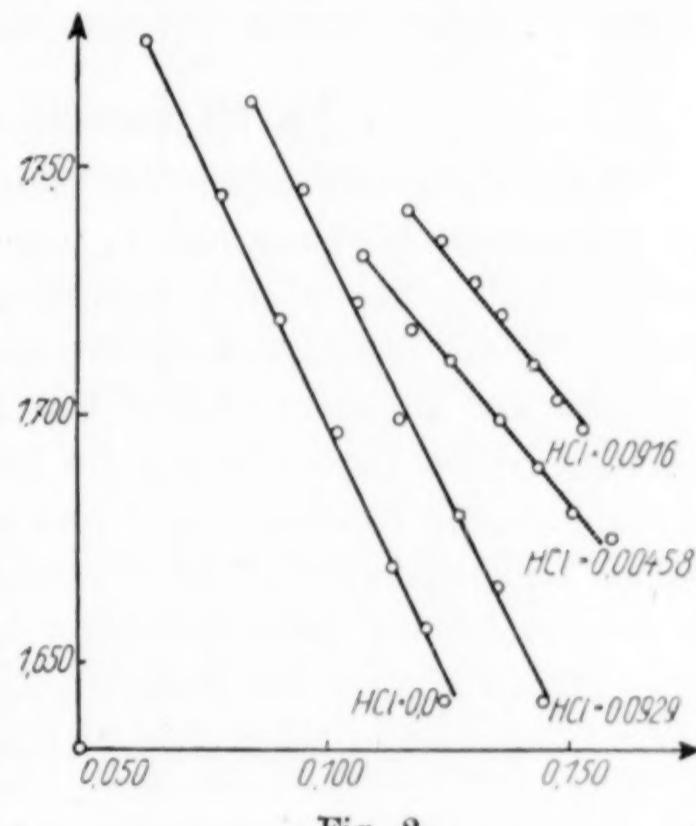


Fig. 2

Tabelle 19 (Fortsetzung)

KJ	FeCl ₃	$d \cdot x \cdot 10^3$	$d t$	$a - 2x - z$	$V\mu$	k_2	h_2
HCl = 0,0458							
0,0050	0,00245	0,1289	1,283	0,002200	0,255	1830	5910
0,0075	0,00367	0,3866	1,219	0,003298	0,276	1720	6140
0,0100	0,00490	0,5154	0,742	0,004165	0,291	1670	6390
0,0125	0,00613	0,6443	0,503	0,005206	0,311	1580	6630
0,0150	0,00735	0,7731	0,366	0,006242	0,327	1500	6780
0,0175	0,00850	0,9020	0,283	0,007210	0,342	1440	6970
0,0200	0,00980	1,0310	0,220	0,008320	0,357	1410	7280
HCl = 0,0916							
0,0050	0,00245	0,1145	1,666	0,002276	0,334	1210	5630
0,0075	0,00367	0,2290	1,000	0,002540	0,348	1170	5760
0,0100	0,00490	0,3440	0,648	0,004430	0,361	1110	5850
0,0125	0,00613	0,4580	0,533	0,005484	0,373	1090	6070
0,0150	0,00735	0,5720	0,366	0,006598	0,385	1050	6180
0,0175	0,00850	0,7500	0,321	0,007540	0,396	1010	6260
0,0200	0,00980	0,8750	0,255	0,008685	0,405	987	6370

9. Die spezifische Ionenwirkung

Nach BRÖNSTED sollen die Neutralsalze von demselben Typus die gleichgroße Wirkung haben, was im großen und ganzen bestätigt wurde. Dabei haben sich unverkennbare spezifische Unterschiede gezeigt. Diese sogenannte spezifische Ionenwirkung fällt außer dem Rahmen der BRÖNSTED'schen Theorie. Wenn im Folgenden von der spezifischen Ionenwirkung die Rede sein wird, unterscheiden wir eine spezifische Kationen- und Anionenwirkung¹⁾. Wegen der spezifischen Ioneninteraktion²⁾ ist es ratsam, daß nur die auf ihre Wirkung zu untersuchenden Ionen anwesend seien. Von dem Standpunkte aus ist es als ein Mangel der Meßmethode anzusehen, daß mit dem Thiosulfat fremde Ionen, wenn auch in kleinerer Konzentration, zugegeben werden.

Um über die spezifische Kationenwirkung der einwertigen Metalle klar zu werden, haben wir mit den Jodiden der Alkalien bzw. mit Ammonium und Tetraäthylammoniumjodid bei gleichen Konzentrationsverhältnissen Versuche ausgeführt. Wie aus den Daten der Tabelle 20 ersichtlich ist, bekommt man nur bei Natriumionen etwas abweichende Werte. Bei den übrigen Kationen überragen die Abweichungen kaum die Versuchsfehler. Es ist bemerkenswert, daß die Lithium- und Kaliumionen die gleiche Wirkung haben mit den zusammengesetzten Ammonium- und Tetraäthylammoniumionen. Daß nur die

¹⁾ A. v. KISS u. V. BRUCKNER, Z. phys. Chem. **128** (1927), 71.

²⁾ J. N. BRÖNSTED, Journ. Am. Chem. Soc. **44** (1922), 877.

Ladungszahl und nicht die chemische Zusammensetzung eine Rolle spielt. Indem die Versuche mit den Jodiden der mehrwertigen Metalle wegen Störungen noch nicht abgeschlossen sind, möchte ich davon diesmal noch nicht berichten.

Tabelle 20

J' . . .	0,0050	0,0075	0,0100	0,0125	0,0150	0,0175	0,0200	Mittelwert von h_2
FeCl ₃ . .	0,00245	0,00368	0,00490	0,00613	0,00735	0,00858	0,00980	

Die k_2 -Werte

LiJ . . .	3580	3080	2650	2400	2240	2090	1870	—
KJ . . .	3400	3050	2610	2380	2120	2020	1910	—
H ₄ NJ . .	3320	2930	2680	2380	2260	2070	1760	—
C ₄ H ₁₂ NJ	3670	3080	2620	2380	2150	1980	1830	—
NaJ . . .	3030	2760	2380	2090	1930	1870	1650	—

Die h_2 -Werte

LiJ . . .	6410	6350	6190	6210	6310	6530	6350	6390
KJ . . .	6100	6130	6060	6150	6060	6190	6210	6150
H ₄ NJ . .	5960	5960	6250	6170	6460	6460	6070	6210
C ₄ H ₁₂ NJ	6580	6350	6100	6170	6130	6180	6210	6240
NaJ . . .	5440	5580	5530	5210	5270	5730	5360	5440

Um von der spezifischen Kationenwirkung der verschiedenen ein- und zweiwertigen Metalle in größerem Konzentrationsgebiet als bei den in der Tabelle 20 wiedergegebenen Versuchen ein Bild zu bekommen, wurden bei gleichbleibender Konzentration der Reaktionskomponenten ($\text{NaJ} = 0,010$, $\text{FeCl}_3 = 0,0049$) mit den Chloriden der betreffenden Metalle Versuche ausgeführt. Daß mit die Versuchsdaten der ein- und zweiwertigen Metalle auch miteinander verglichen werden können, wurden die Neutralsalze nicht in gleichen mol. oder norm. Konzentrationen, sondern bei gleicher Ionenstärke zugegeben. Wegen der spezifischen Ioneninteraktion, ist es ein Mangel dieser Versuche, die mit Chlornatrium ausgeführten ausgenommen, daß zu allen Versuchen Jodnatrium benutzt wurde, und so außerhalb der zu untersuchenden Kationen die reaktionsfremden Natriumionen anwesend sind. Dies kann gerade bei diesen Konzentrationen, bei welchen von der strengen Gültigkeit der BRÖNSTED'schen Theorie die Rede sein könnte, Störungen verursachen. Weil aber, wie schon erwähnt wurde, die Jodide einiger Metalle nicht entsprechend rein gefunden wurden, mußten wir Jodnatrium verwenden.

Aus den Versuchsdaten sieht man (Tabelle 21), daß im großen und ganzen sich alle untersuchten Chloride gleich verhalten. Die Chloride der einwertigen Metalle haben bei gleicher Ionenstärke eine um etwa 15% stärkere Wirkung als die zweiwertigen. Bei denen

der Calciumgruppe nimmt die verlangsamende Wirkung mit dem Atomgewichte etwas zu. Die Unterschiede sind aber nicht so groß, daß von einer ausgeprägten spezifischen Ionenwirkung die Rede sein könnte.

Tabelle 21
NaJ = 0,010, FeCl₃ = 0,0049. k₂ = 2550

Ionenstärke der Neutralsalze	0,005	0,010	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125	0,150	0,175	0,200
Die k ₂ -Werte										
NaCl	2290	2110	1720	1340	1090	946	825	757	677	634
LiCl	2280	2070	1680	1380	1140	991	866	790	708	645
H ₄ NCl	2240	2090	1670	1330	1130	964	844	775	708	645
KCl	2290	2060	1770	1350	1120	980	877	778	715	639
CaCl ₂	2380	2180	1910	1510	1260	1110	973	889	821	746
SrCl ₂	2390	2130	1820	1460	1240	1070	961	865	795	728
BaCl ₂	2260	2170	1810	1430	1220	1070	950	853	787	725
MgCl ₂	2320	2140	1820	1480	1240	1080	988	899	839	769
CoCl ₂	2360	2200	1890	1530	1250	1110	1010	911	834	769
MnCl ₂	2420	2210	1840	1530	1290	1100	980	922	852	792
NiCl ₂	2310	2170	1890	1460	1210	1090	979	879	811	763
Die h ₂ -Werte										
NaCl	5610	5450	5200	5140	4740	5080	5130	5370	5280	5840
LiCl	5560	5350	5090	5180	5160	5320	5390	5640	5520	5940
H ₄ NCl	5470	5450	5040	5990	5120	5180	5250	5510	5520	5900
KCl	5590	5320	5340	5040	5070	5260	5400	5560	5580	5880
CaCl ₂	5810	5640	5770	5640	5700	5980	6050	6350	6400	6870
SrCl ₂	5830	5500	5500	5580	5600	5760	5980	6180	6200	6700
BaCl ₂	5520	5610	5640	5350	5810	5760	5920	6090	6390	6680
MgCl ₂	5700	5530	5500	5550	5600	5750	6160	6490	6540	7080
CoCl ₂	5760	5690	5560	5750	5660	5940	6290	6380	6530	7240
MnCl ₂	5920	5700	5550	5730	5840	5920	6220	6590	6670	7290
NiCl ₂	5640	5600	5710	5980	5980	5850	5940	6500	6320	7020

Tabelle 22
KJ = 0,010, FeCl₃ = 0,0049, k₂ = 2750

KCl	2640	2370	1890	1500	1230	1080	922	847	779	685
KBr	2420	2360	2130	1660	1470	1320	1190	1080	1070	981
KClO ₃	2610	2340	2050	1790	1500	1280	1130	1070	997	916
KNO ₃	2600	2480	2070	1650	1370	1240	1040	979	925	823
Die h ₂ -Werte										
KCl	6450	6120	5680	5890	5870	5880	6700	6050	6070	6310
KBr	6030	6080	6120	6220	6650	7010	7400	7690	8310	9020
KClO ₃	6380	6030	6190	6700	6780	6870	7030	7650	7780	8440
KNO ₃	6500	6400	6260	6190	6210	6660	6470	7060	7210	7550

Daß bei allen Chloriden bis zur Ionenstärke 0,15 die h₂-Werte ungefähr konstant bleiben, zeigt, daß die Neutralsalzregel von BRÖNSTED befolgt und der Reaktionsmechanismus nicht geändert wird. Die bei der Ionenstärke 0,025—0,075 beobachtbare Abnahme der h₂-Werte kann einstweilen nicht erklärt werden. Die bei größerer

Ionenstärke (von 0,1 angefangen) vorkommende Zunahme von h_2 kann mit der Ungültigkeit der Gleichung (XIII) bzw. mit der von SASAKI beobachteten Änderung des Reaktionsmechanismus erklärt werden.

Um von der spezifischen Anionenwirkung ein Bild zu bekommen, wurden mit den Kaliumsalzen einiger einwertigen Anionen, bei gleichbleibender Konzentration der Reaktionskomponenten ($KJ = 0,010$, $FeCl_3 = 0,0049$) Versuche ausgeführt (Tabelle 22). Das etwas stärkere Ansteigen der h_2 -Werte bei KBr , KNO_3 und $KClO_3$ kann der katalytischen Wirkung der betreffenden Anionen zugeschrieben werden.

In der Tabelle 23 haben wir die h_2 -Mittelwerte zusammengestellt.¹⁾ Wie ersichtlich, fallen nur bei den Wasserstoff- und Kaliumionen die h_2 -Werte größer aus.

Tabelle 23

Neutralsalz	h_2	Neutralsalz	h_2
HCl*	6590	H_4NCl	5260
KCl*	5930	$CaCl_2$	5760
KNO_3^*	6380	$SrCl_2$	5660
KBr^*	6360	$BaCl_2$	5610
$KClO_3^*$	6480	$MgCl_2$	5600
LiCl	5330	$CoCl_2$	5740
NaCl	5250	$NiCl_2$	5630
$NaNO_3$	5670	$MnCl_2$	5750
KCl	5320	$AlCl_3$	5590

Die mit * bezeichneten Versuche wurden mit KJ ausgeführt

Zusammenfassung

Es wurde in verdünnten Lösungen der Mechanismus der Ferri- und Jodionenreaktion untersucht und gefunden, daß monomolekular für die Ferriionen und bimolekular für die Jodionen vor sich geht. Die hydrolysierten Ferriionen reagieren nicht mit meßbarer Geschwindigkeit.

Es wird gezeigt, daß der Vorgang eine reine Ionenreaktion ist, die bis zur Ionenstärke 0,15 beinahe quantitativ die Neutralsalzregel von BRÖNSTED befolgt.

Es wird gezeigt, daß von den Alkalimetalljodiden nur das Jod-natrium eine spezifische Wirkung aufweist.

¹⁾ Bei der Berechnung der h_2 -Mittelwerte wurden aus obenerwähnten Gründen nur diese Versuche, bei welchen die Ionenstärke des Neutralsalzes kleiner als 0,1 ist, beachtet.

Es wurde bei den Chloriden der ein- und zweiwertigen Metalle keine stärkere Ionenwirkung gefunden.

Ferner wurde die von SASAKI gefundene, stark verlangsamende Wirkung der Ferro- und Sulfationen bestätigt.

Schließlich wurde bei den Wasserstoff-, Nitrat-, Bromid- und Chlorationen eine schwache katalytische Wirkung gefunden.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Ungarischen Staatsfond zur Förderung der Naturwissenschaften unseren Dank aussprechen.

Szeged (Ungarn), 2. Chemisches Institut der Universität,
Mai 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1930

Revision des Atomgewichtes des Rheniums Analyse des Silberperrhenats

Von O. HÖNGSCHMID und R. SACHTLEBEN

Nachdem vor kurzem das bisher unzugängliche Element Rhenium durch die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall in Form eines sehr reinen Kaliumperrhenats in größeren Mengen auf den Markt gebracht und so der Forschung zugänglich gemacht worden war, haben wir es unternommen sein Atomgewicht möglichst genau zu bestimmen.

Bisher liegt nur eine Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes vor, die von seinen Entdeckern W. u. I. NODDACK 1928¹⁾ ausgeführt wurde. Die Autoren studierten mehrere Bestimmungsmethoden, wie die Analyse der Oxyde ReO_3 und Re_2O_7 sowie die des braunen Chlorids, ohne dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Schließlich glaubten sie in der Reduktion des Disulfids ReS_2 mit Wasserstoff bei hoher Temperatur, die zu dem Verhältnis Re:S_2 führt, eine geeignete Methode gefunden zu haben. Sie geben an, daß alle höheren Sulfide des Rheniums beim Erhitzen im CO_2 -Strom auf 900° in das Disulfid ReS_2 übergehen, welches sich als stabil erweist. Dieses Sulfid reduzieren sie durch Glühen im Wasserstoffstrom auf 1000° zu Metall. Vier Bestimmungen mit je etwa 100 mg Substanz ausgeführt, ergaben für das Verhältnis Re:S_2 den Wert 2,9422 und für das Atomgewicht $\text{Re} = 188,7 \pm 0,15$. Dieser Wert wurde auch in die Deutsche Atomgewichtstabellen für 1930 aufgenommen.

Als wir in diesem Sommer an die Untersuchung herangingen, war es natürlich, daß wir angesichts der geringen Kenntnisse, die wir über die Eigenschaften und die Verbindungen des Rheniums derzeit besitzen, zunächst die von den besten Kennern des Elements, seinen Entdeckern, angewandte Bestimmungsmethode versuchten.

Aus der angesäuerten Lösung des Kaliumperrhenats wurde mit reinem Schwefelwasserstoff das Sulfid, wahrscheinlich ein Gemisch

¹⁾ W. u. I. NODDACK, B. 63 (1930), 16.

verschiedener Sulfide, gefällt. Das gut gewaschene und getrocknete Sulfid wurde in einem gewogenen Quarzschildchen im Quarzrohr des Einfüllapparates von RICHARDS und PARKER in absolut sauerstofffreiem Stickstoff auf 900° erhitzt. Bei dieser Temperatur soll es nach den Angaben der genannten Autoren zur Gewichtskonstanz kommen. Wir konnten diese Konstanz nicht erreichen, beobachteten vielmehr bei fortgesetztem Erhitzen eine stete Gewichtsabnahme. Trotzdem versuchten wir die Reduktion. Nach mehrstündigem Erhitzen auf 1000° im Wasserstoffstrom war noch immer eine Abgabe von Schwefelwasserstoff zu konstatieren, die sich leicht durch Bleipapier nachweisen ließ. Es ist möglich, daß bei sehr lange andauerndem Erhitzen auf diese hohe Temperatur die Reduktion quantitativ zu Ende läuft, doch halten wir die Methode zur Erzielung genauer Resultate nicht für geeignet, zumal immer nach längerer Erhitzungsdauer ein kleines Sublimat hinter dem Ofen zu beobachten ist. Die mit Hilfe dieser Methode von W. und I. NÖDDACK ermittelten Atomgewichtswerte erscheinen uns deshalb recht zweifelhaft. Es bleibt unbewiesen, ob das Sulfid tatsächlich zur Gewichtskonstanz gebracht war und als definiertes Disulfid ReS_2 vorlag und ob andererseits die Reduktion quantitativ bis zum reinen Metall zu Ende geführt worden war.

Nachdem wir diese Methode als wenigstens vorläufig unbrauchbar aufgegeben hatten, versuchten wir die Analyse des Chlorids. Metall, das durch unvollkommene Reduktion des Sulfids erhalten worden war, wurde im Chlorstrom erhitzt. Wir erhielten bei Rotglut ein leicht sublimierbares, schön kristallisierendes, braunes Chlorid, das im Chlorstrom leicht umsublimiert werden konnte, im Stickstoffstrom hingegen anscheinend dissoziiert unter Rücklassung einer viel schwieriger sublimierenden Chlorverbindung. Zur Darstellung des Chlorids benutzten wir die von dem einen von uns schon öfter beschriebene Quarzapparatur, die es gestattet, die sublimierbaren Metallhalogenide in einem gewogenen Quarzröhrchen zu sammeln und dieses in absolut trockenem Luftstrom im Wägeglas einzuschließen. Die Darstellung und Wägung des Chlorids bereitet keine Schwierigkeiten. Hingegen ergaben sich bei der Auflösung und der Analyse des Chlorids unerwartete Komplikationen, die uns veranlaßten, vorläufig auch diese Methode aufzugeben. Wir konnten erwarten, daß bei der Chlorierung mit überflüssigem Chlor die höchsten Chloride, entweder das Hexa- oder gar das Heptachlorid entstehen würde, das bei der Hydrolyse neben HCl die lösliche Rhenium- oder Perrheniumsäure liefern würde. Statt dessen schied sich bei der Auflösung des Chlorids in Wasser ein schwarzer Nieder-

schlag ab. Es wäre möglich, daß bei der Hydrolyse eines Hexachlorids durch Disproportionierung neben der Perrheniumsäure auch Rheniumverbindungen einer niedrigeren Oxydationsstufe entstehen, ähnlich wie bei der Oxydation der Mangansäure zu Permangansäure. Diese Annahme schien zunächst durch das Verhalten des schwarzen Niederschlags gegen Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Wasserstoffperoxyd, bestätigt zu werden. Bei Zusatz von etwas Peroxyd verschwand der Niederschlag sofort und es resultierte eine zunächst gelbliche, aber rasch farblos werdende Lösung, wie zu erwarten war. War nun tatsächlich alles Rhenium als Perrheniumsäure vorhanden, so sollte sich aus der verdünnten Lösung das Chlorion mit Silber ohne weiteres ausfällen lassen. Tatsächlich fällt aber mit Silbernitrat ein braunroter Niederschlag aus, der in Ammoniak löslich und aus dieser Lösung durch Salpetersäure unverändert wieder fällbar ist. Nachdem weitere Behandlung mit Salpetersäure oder Peroxyd an diesem Verhalten der Chloridlösung nichts änderte, versuchten wir es mit Reduktionsmitteln. Die mit Peroxyd erhaltene farblose Lösung wurde mit etwas Hydrazin gekocht und dann nach Zusatz von Salpetersäure mit Silber gefällt. Jetzt schied sich viel weißes Silberchlorid aus. Die Wägung des Chlorsilbers ergab von Versuch zu Versuch schwankende Werte, aus deren besten sich etwa das Verhältnis $\text{Re} : \text{Cl} = 1 : 4,3$ berechnen läßt. Demnach dürfte ein Gemisch mehrerer Chloride vorliegen. Diese Frage muß noch genauer studiert werden. Jedenfalls zeigten unsere Versuche, daß auf diesem Wege, wenn überhaupt, so erst nach gründlichem Studium der Chlorverbindungen des Rheniums ein Erfolg erwartet werden konnte.

Am aussichtsvollsten erschien uns schließlich die Analyse des Silberperrhenats, das nach den vorliegenden Angaben von W. und I. NODDACK¹⁾ leicht zu erhalten ist. Tatsächlich bereitete die Analyse dieses Silbersalzes keine besonderen Schwierigkeiten und führte zu einem neuen Atomgewicht des Rheniums $\text{Re} = 186,3$, welchen Wert wir als den derzeit wahrscheinlichsten für diese Konstante ansehen.

Herstellung des Silberperrhenats

Als Ausgangsmaterial diente uns das käufliche Kaliumperrhenat, das nach dem von W. NODDACK gezeichneten Befund der P. T. R. vollkommen rein ist. Wir versuchten zunächst das schwer lösliche Silbersalz, dessen Löslichkeit 3 g im Liter betragen soll, durch die

¹⁾ W. u. I. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 25.

Umsetzung einer Lösung von Kaliumperrhenat mit Silbernitrat zu gewinnen. Es zeigte sich, daß dabei immer ein Gemisch von Kalium- und Silbersalz resultiert, da der Löslichkeitsunterschied der beiden Salze relativ gering ist. Erst wenn man das erhaltene Silbersalz ein zweites Mal unter Zusatz von überschüssigem Silbernitrat umkristallisiert, gelangt man zu reinem Silberperrhenat (Präparat I). Wir verließen sehr bald diese recht unsicher erscheinende Methode und wandten zwei weitere Verfahren an, die geeignet schienen, ein reines Silbersalz zu liefern. Es wurde zunächst reine Perrheniumsäure hergestellt und deren verdünnte Lösung in der Siedehitze mit Silbernitrat bzw. mit Silberoxyd versetzt, worauf beim Abkühlen das Silbersalz in kleinkristalliner Form ausfiel. Zur Gewinnung der Perrheniumsäure wurde zunächst durch Reduktion von Kaliumperrhenat mit Wasserstoff metallisches Rhenium hergestellt, dieses im Sauerstoffstrom verbrannt und das gebildete Re_2O_7 umsublimiert.

Bereitung der Perrheniumsäure: Das Kaliumperrhenat wurde in geräumigen Quarzschildchen in einem Quarzrohr in elektrolytisch entwickelten Wasserstoff auf 400° erhitzt. Dabei kondensiert sich sehr bald hinter dem Ofen Wasser in größeren Mengen, da die Reduktion des Salzes unter Schwarzfärbung sehr leicht erfolgt. Nachdem die Reaktion beendet war, was leicht an dem Aufhören der Wasserbildung zu erkennen ist, wurde das schwarze Pulver zwecks Auflösung des gebildeten Kaliumhydroxyds mit viel Wasser extrahiert, das restierende Metallpulver, das wahrscheinlich neben dem Metall auch noch niedrigere Rheniumoxyde enthält, im Stickstoff getrocknet und im Sauerstoff verbrannt. Unter lebhaftem Aufglühen des Metalls bildet sich das Heptoxyd Re_2O_7 , das sich als gelbes, grobkristallines Sublimat im kalten Teil des Quarzrohrs niederschlägt. Das Heptoxyd löst sich sehr leicht im Wasser zur Perrheniumsäure.

Zur Gewinnung des Silbersalzes wurde diese durch einen Platin-goochtiegel filtrerte Lösung in einem Platintopf in der Siedehitze mit der berechneten Menge Silbernitrat, das durch Auflösen von Atomgewichtssilber in reinster Salpetersäure hergestellt war, versetzt und die Lösung so weit verdünnt, daß das Silberperrhenat gelöst blieb. Erst beim Abkühlen der Lösung mit Eis schied sich das schneeweisse Silbersalz in kleinen Kristallen ab (Präp. IIa). Durch eine nochmalige Umkristallisation des Silbersalzes aus reinstem Wasser wurde sichergestellt, daß es frei war von anhängendem Silbernitrat (Präp. IIb).

Im zweiten Falle wurde die Bildung des Silberperrhenats durch Umsetzung der Perrheniumsäure mit Silberoxyd bewirkt. Das Silberoxyd wurde gewonnen durch Zusatz einer durch Platingoochtiegel filtrierten Lösung von Bariumhydroxyd (Analysenpräparat von DE HAEN) zu einer wie vorstehend dargestellten Silbernitratlösung. Das bariumfrei gewaschene Silberoxyd wurde im Platintopf zu der siedendheißen Lösung der Perrheniumsäure zugefügt. In der Hitze erfolgte glatte Auflösung des Silberoxyds. Die Menge des Silbers war so berechnet, daß die Perrheniumsäure im Überschuß vorhanden war. Die heiße Lösung wurde nochmals durch einen Platingoochtiegel filtriert und dann unter Eiskühlung das Silbersalz zur Abscheidung gebracht (Präp. III).

Alle Manipulationen mit dem Silbersalz wurden in der Dunkelkammer bei rotem Licht und unter möglichstem Ausschluß von Staub durchgeführt.

Schmelzen des Silberperrhenats

Für die Analyse sollte das vollkommen wasserfreie Salz verwendet werden. Zu diesem Zwecke mußte es geschmolzen werden, da nur dadurch eine Garantie für vollkommene Entfernung von Wasser gegeben war.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß alle Silbersalze, mögen sie noch so sorgfältig hergestellt sein, beim Schmelzen eine geringe Zersetzung erleiden. So erhält man beim Schmelzen von reinstem Silbernitrat oder -sulfat nur dann eine farblose Schmelze, wenn man dem Nitrat etwas Salpetersäure zufügt oder beim Schmelzen des Sulfats dem Luftstrom etwas gasförmiges SO_3 beimischt. Auch das reine Silberperrhenat zeigte beim Schmelzen eine geringe Zersetzung, wobei sich hinter dem Ofen ein kleines Sublimat von flüchtigen Rheniumoxyden kondensierte. Dem geschmolzenen Salz selbst war die Zersetzung nicht anzumerken, da es keinerlei Verfärbung zeigte. Wir versuchten diese Zersetzung dadurch auf ein Minimum herabzudrücken, daß wir das getrocknete Salz im Quarzschildchen mit einer Lösung von Perrheniumsäure durchfeuchteten. Tatsächlich erhielten wir so eine vollkommen farblose und durchsichtige Schmelze, die keine Spur von Zersetzung erkennen ließ. Trotzdem ließ sich die Zersetzung nicht vollkommen vermeiden, denn in der Lösung des geschmolzenen Salzes waren bei sorgfältiger Nachschau Spuren von metallischem Silber zu erkennen. Da aber die neben dem metallischen Silber bei der Zersetzung des Salzes entstehenden Rheniumoxyde

flüchtig sind, konnte diese Fehlerquelle dadurch ausgeschaltet werden, daß die Lösung des Silbersalzes durch einen gewogenen Platingooch-
tiegel filtriert, das darin gesammelte Silber gewogen und sein Gewicht von dem des Silberperrhenats in Abzug gebracht wurde.

Zur Durchführung der Schmelzung diente die von uns stets verwendete Quarzapparatur, die in Verbindung steht mit einem wirksamen Trockensystem für Luft und Stickstoff. Die getrockneten reinen Gase wurden zum Schluß noch durch ein dichtes Glasfrittenfilter filtriert. Als Schmiermittel für die Schliffe und Hähne der Trockenapparatur wurde statt des üblichen Vaselins, das an den Gasstrom flüchtige organische, mit dem Silbersalz bei hoher Temperatur reagierende Produkte abgeben konnte, unser nicht flüchtiges Vakuumfett¹⁾ verwendet.

Das Silbersalz wurde in ein in seinem Wägeglas gewogenes Quarzschnäppchen eingefüllt, dann mit einigen Tropfen einer konzentrierten Lösung von Perrheniumsäure durchfeuchtet und in das Quarzrohr des Einfüllapparates eingeführt. Zunächst wurde in trockenem Luftstrom das Wasser bei einer unter 100° liegenden Temperatur abgedunstet, und dann die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des Silbersalzes, etwa 500°, gesteigert. Bei etwa 200° sublimierte das überschüssige Heptoxyd Re_2O_7 ab und sammelte sich hinter dem Ofen im Quarzrohr. Das Salz schmolz zu einer wasserhellen, vollkommen klaren Flüssigkeit, in der keine Spur von metallischem Silber zu erkennen war. Nach dem Erstarren des geschmolzenen Salzes wurde das Schnäppchen im trockenen Luftstrom in sein Wägeglas eingeschoben. Es blieb im Exsikkator zwei Stunden neben der Wage stehen und wurde dann gewogen.

Analyse des Silberperrhenats

Die Analyse erfolgte durch Bestimmung des Verhältnisses $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$, zu welchem Zwecke die Lösung des Silbersalzes mit überschüssiger, reinster Bromwasserstoffsäure gefällt, das Bromsilber im Platingooch-
tiegel gesammelt und gewogen wurde.

Zur Auflösung des Silbersalzes wurde das Schnäppchen an einem dünnen Platindraht hängend in einen 3 Liter fassenden Erlenmeyer-
kolben, der mit 1,5 Liter Wasser beschickt war, eingeführt und darin, in schräger Stellung unter Wasser gehalten. Wegen der geringen Löslichkeit des Silbersalzes mußte das Wasser mittels eines elektrischen Heizers nahe zum Siedepunkt erhitzt werden. Das Salz

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 9.

löste sich vollkommen klar auf, bis auf einige winzige Silberflitter. Die Lösung wurde nun durch einen gewogenen Platingoochiegel direkt in den Fällungskolben filtriert, der gut nachgewaschene Platiniegel bei 300° getrocknet und gewogen. Das Gewicht der Silberflitter, welches meist nur 1—3 Zehntelmilligramm betrug, wurde von der Einwaage abgezogen.

Die filtrierte Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 25 cm³ reinster Salpetersäure angesäuert und mit reinster destillierter Bromwasserstoffsäure gefällt. Letztere wurde aus reinstem Brom und Elektrolytwasserstoff am Platinkontakt hergestellt.

Das abgeschiedene Bromsilber ließ sich leicht durch intensives Schütteln des mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Kolbens zusammenballen und wurde nach der üblichen Methode nach jeweils zweitägigem Stehen in einem Platingoochiegel gesammelt, 14 Stunden bei 300° getrocknet und gewogen. Für die im Waschwasser und im Filtrat gelöste Menge Bromsilber wurde die experimentell ermittelte Einheitskorrektur von 0,13 mg zum Gewicht zugeschlagen. Zur Reinheitsprüfung wurde das Bromsilber in einen gewogenen Porzellantiegel übertragen, in einer bromhaltigen Atmosphäre geschmolzen und wieder gewogen. Der Gewichtsverlust von nur wenigen Hundertmilligramm wurde vom Gewicht des Bromsilbers in Abzug gebracht.

Alle verwendeten Reagentien, wie Wasser, Salpetersäure, Bromwasserstoffsäure und das Atomgewichtssilber waren nach den schon wiederholt beschriebenen¹⁾ Standardmethoden hergestellt bzw. gereinigt worden.

Waage und Wägung

Wir benutzten eine lediglich für diese Untersuchung reservierte Waage mit Mikroskopablesung von Kaiser und Sievers, Hamburg. Diese reproduziert eine beiderseitige Höchstbelastung bis zu 100 g auf $\pm 0,01$ mg. Ein Präzisionsgewichtssatz aus gezogenem Messing und ein zugehöriger Platinsatz für die Bruchgramme, beide von Rueprecht in Wien geliefert, wurde nach den Angaben von Th. RICHARDS geeicht. Durch Versetzen eines Platinreiters von 5 mg um eine Kerbe des Reiterlineals wurden die Zehntelmilligramme aufgelegt, während ein Teilstreich der schwingenden Skala $1/_{100}$ mg entspricht.

Alle Wägungen erfolgten durch Substitution mit Gegengewichten. Die Gewichte wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Da das

¹⁾ O. HÖNGSCHMID u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 178 (1929), 13.

hierzu benötigte spezifische Gewicht des Silberperrhenats noch nicht bekannt ist, wurde eine Bestimmung desselben ausgeführt.

Das Silberperrhenat wurde zu diesem Zwecke in Luft und unter absolut trockenem Xylol gewogen.

Gew. d. AgReO_4 im Vakuum	Verdr. Xylol im Vakuum	Dichte d. Xylols	Dichte d. AgReO_4 bei 25°
1. 3,66683	0,4489	0,856	6,98
2. 3,66683	0,4413		7,11
			Mittel 7,05

Folgende Vakuumkorrekturen kamen demnach zur Anwendung:

	Spez. Gew.	Vak. Korr. pro 1 g
Messinggewichte	8,4	
AgReO_4	7,05	+ 0,026 mg
AgBr	6,47	+ 0,04 „

Resultate

Verhältnis $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$

Nr.	Präp.	AgReO_4 i. Vak	AgBr i. Vak.	$\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$	At.-Gew. v. Re
1	I	5,36365	2,81186	1,90751	186,34
2	II a	7,83577	4,10795	1,90747	186,33
3	II b	8,55829	4,48684	1,90742	186,33
4	II b	6,34973	3,32894	1,90743	186,33
5	III	8,90918	4,67111	1,90729	186,30
6	III	6,95494	3,64684	1,90712	186,27
7	III	7,85704	4,11955	1,90726	186,30
		51,82860	27,17309	1,90735	186,31 ₄

Extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen	1: 1,65
Maximale Abweichung der Einzelwerte	3,7: 10,000
Mittlerer Fehler der Einzelbestimmung Δ_1	$\pm 1,3 : 10,000$
Mittlerer Fehler des Mittelwertes Δ_2	$\pm 0,5 : 10,000$

Diese sieben Analysen ergeben demnach als Mittel für das gesuchte Verhältnis $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr}$ den Wert 1,90735 und für das Atomgewicht Re = 186,31 mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,02$, wenn für Silber und Brom die Atomgewichte 107,880 bzw. 79,916 angenommen werden. Die drei Analysen des Präparates III, das aus Perrheniumsäure und Silberoxyd dargestellt worden war, ergeben etwas niedrigere Werte als die der beiden anderen Präparate. Die Frage, ob diese Abweichung reell oder nur zufällig ist, muß einem weiteren Studium vorbehalten bleiben. Jedenfalls halten wir den Wert

$$\text{Re} = 186,31 \pm 0,02$$

als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Rheniums. Dieser Wert ist um mehr als zwei ganze Einheiten niedriger als das von NODDACK durch Reduktion des Disulfids ermittelte Atomgewicht $\text{Re} = 188,7$.

Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Rheniums studiert und gezeigt, daß die von I. NODDACK hierzu angewandte Reduktion des Disulfids ReS_2 ungeeignet ist, desgleichen, wenigstens vorläufig die Analyse des durch direkte Synthese aus den Elementen erhaltenen Chlorids, da hierbei anscheinend ein Gemisch verschiedener Chloride entsteht, das beim Auflösen in Wasser eine komplizierte Hydrolyse erleidet.

Als geeignet zur Atomgewichtsbestimmung erwies sich die Analyse des Silberperrhenats durch Fällung desselben mit Bromwasserstoffsäure und Wägung des Bromsilbers.

Es werden die Methoden zur Darstellung und zur Analyse des reinen Silberperrhenats beschrieben.

In 7 Bestimmungen lieferten $51,82860 \text{ g AgReO}_4$ bei der Fällung mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure $27,17309 \text{ g AgBr}$, woraus sich das Verhältnis $\text{AgReO}_4 : \text{AgBr} = 1,90735$ und das Atomgewicht $\text{Re} = 186,31 \pm 0,02$ berechnet.

München, Chemisches Laboratorium der bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1930.

Über Verdampfungswärmen beim absoluten Nullpunkte

Von W. HERZ

Vor kurzem¹⁾ habe ich für eine größere Anzahl von organischen Verbindungen die Formeln ihrer Dampfdruckkurven nach der vereinfachten Gleichung

$$\log p = -\frac{A}{T} + C$$

berechnet, die annähernd über ein gewisses Temperaturbereich gilt. Meine Ermittlungen bezogen sich wesentlich auf Temperaturen, die bis etwa 100° unter den Siedepunkt reichen.

Nach VAN LAAR²⁾ steht die Konstante A zur molaren Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkte ($M L_0$) in einer einfachen Beziehung, indem

$$M L_0 = R A$$

gesetzt werden kann. Führt man für R den kalorischen Wert 1,987 ein und rechnet man mit dekadischen Logarithmen (da sich das in der Anfangsgleichung stehende A auf solche bezieht), so wird

$$M L_0 = 4,574 A .$$

Ich habe in dieser Weise die molaren Verdampfungswärmen beim absoluten Nullpunkte für zahlreiche Stoffe festgestellt und die so erhaltenen Zahlen mit den molaren Verdampfungswärmen bei den normalen Siedetemperaturen ($M L_s$) verglichen; letztere Werte habe ich den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen, während die Angaben über A aus meiner anfangs zitierten Abhandlung stammen.

	$M L_s$	A	$M L_0$	$M L_0: M L_s$
Hexan	6820	1658,7	7587	1,11
Heptan	7410	1877,9	8590	1,16
Oktan	8080	2019,1	9235	1,14
Diisobutyl	7780	1927,8	8818	1,13
Cyclohexan	7180	1724,8	7889	1,10
Benzol	7360	1753,0	8019	1,09

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), Heft 1/2.

²⁾ J. J. VAN LAAR, Die Zustandsgleichung, Leipzig 1924, S. 279.

	$M L_s$	A	$M L_0$	$M L_0 : M L_s$
Toluol	7990	1903,0	8704	1,09
Naphthalin	9700	2442,9	11170	1,15
Äthylenbromid	8250	1921,5	8789	1,07
Kohlenstofftetrachlorid	7140	1707,5	7810	1,09
Siliciumtetrachlorid . . .	6350	1569,2	7178	1,13
Florbenzol	7620	1790,3	8189	1,07
Chlorbenzol	8540	2007,5	9182	1,08
Jodbenzol	9420	2336,9	10690	1,13
Methylalkohol	8440	2009,7	9192	1,09
Äthylalkohol	9970	2197,5	10050	1,01
Propylalkohol.	9670	2436,0	11140	1,15
p-Kresol	10900(?)	2830,1	12950	1,19
Benzaldehyd	9180	2330,8	10660	1,16
Aceton	7260	1661,5	7600	1,05
Acetophenon	9270	2543,1	11630	1,25
Ameisensäure	5540	1899,2	8687	1,57
Essigsäure	5820	2109,4	9648	1,66
Propionsäure	9550	2429,7	11110	1,16
n-Buttersäure.	10040	2690,7	12310	1,23
Äthylformiat	6990	1672,9	7652	1,09
Methylbutyrat	7890	2008,5	9187	1,16
Äthyläther	6400	1539,9	7043	1,10
Anilin	9710	2470,9	11300	1,16

Bei den meisten Verbindungen weichen die Verhältnisse der Nullpunktsverdampfungswärmen zu den Siedepunktsverdampfungswärmen nicht erheblich voneinander ab und liegen zwischen 1,05 und 1,2. Einen auffallend kleinen Wert liefert der Äthylalkohol, und sehr hohe Quotientenzahlen sind bei Ameisensäure und Essigsäure vorhanden; vielleicht hängt das mit der bedeutenden Assoziation dieser Verbindungen zusammen, die mit der Temperatur veränderlich ist. In diesem Zusammenhange muß auch erwähnt werden, daß die VAN LAAR'sche Beziehung zwischen L_0 und A sich streng nicht auf die von mir benutzte Dampfdruckformel bezieht, sondern auf eine genauere Gleichung mit einer größeren Konstantenanzahl¹⁾.

¹⁾ Vgl. das zitierte VAN LAAR'sche Buch S. 219, 265.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
20. Juni 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1930.

Lichtbrechung und Molekelraum bei kristallisierten Salzen

Von W. HERZ

Nachdem ich vor einigen Wochen an dieser Stelle nachgewiesen habe¹⁾, daß man bei festen Salzen die Raumerfüllungszahlen aus dem Brechungsvermögen mit annähernder Richtigkeit berechnen kann, ist von mir im Nachfolgenden der Vergleich des auf optischem Wege ermittelten Raums einer Molekel mit dem Ionenmolekelvolum durchgeführt worden. Dabei habe ich die Ionenmolekelvolume binärer Salze in der Weise festgestellt, daß ich aus den Radien der zu einem Salz gehörigen zwei Ionen die beiden (kugelförmig gedachten) Ionenvolume berechnete und addierte.²⁾ Der Raum einer Molekel auf optischem Wege folgt, indem man aus der Gleichung für die Molrefraktion $M R$

$$M R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

(n Brechungsquotient auf die D-Linie bezogen, d Dichte, M Molgewicht) den wahren Raum eines Mols erhält und diesen Wert durch die AVOGADRO'sche Zahl ($6,06 \cdot 10^{23}$) dividiert.

Ein Vergleich der nach der Lichtbrechung sich ergebenden Ionenradien mit den nach anderen Methoden ermittelten Zahlen ist bereits vor rund 20 Jahren von HEYDWEILLER³⁾ mit Erfolg durchgeführt worden. Doch beziehen sich seine Angaben nicht auf feste Verbindungen, und außerdem besitzen die hier benutzten Größen der Ionenradien nach GOLDSCHMIDT und PAULING eine bei weitem größere Genauigkeit, als es bei den älteren Zahlen der Fall gewesen ist.

Die im Nachfolgenden verwerteten Brechungsquotienten und Dichten der festen Salze beziehen sich auf Zimmertemperatur und entstammen den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL. Die durch Summation der Ionenvolume erhaltenen Volume V_i der Ionenmolekülen habe ich meiner anfangs

¹⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 60.

²⁾ W. HERZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 303; **186** (1930), 251.

³⁾ A. HEYDWEILLER, Ann. Phys. [4] **30** (1909), 873; **37** (1912), 739; **41** (1913), 499; **42** (1913), 1273; Phys. Ges. **15** (1913), 821; **16** (1914), 722 usw.

angeführten Abhandlung entnommen. Nur die Werte für die Ionenmoleküle der Silber- und Kupfersalze sind neu von mir berechnet worden, wobei ich für den Ionenradius des einwertigen Kupfers nach PAULING $0,96 \cdot 10^{-8}$ cm setzte und für den Ionenradius des Silbers $1,20 \cdot 10^{-8}$ cm (Mittelwert von $1,26 \cdot 10^{-8}$ nach PAULING und $1,13 \cdot 10^{-8}$ nach GOLDSCHMIDT). Die Ionenkugelvolumen sind danach für Cu^+ $0,37 \cdot 10^{-23}$ und für Ag^+ $0,72 \cdot 10^{-23}$ cm³.

Ich habe mich auf binäre, regulär kristallisierende Salze beschränkt, weil nur bei solchen die von mir gewählte Feststellung des Ionenmolekelaums durch Addition der beiden entsprechenden Ionenräume einwandfrei sein dürfte und nur bei regulär kristallisierenden Stoffen mit nur einem Brechungsquotienten die Entwicklung des wahren Molvolums aus der Lichtbrechung eindeutig erscheint.

Die aus den Brechungsquotienten sich ergebenden Räume einer Moleköl stehen in der Tabelle unter V_n .

	n	d	M	$M\ R$	V_n	V_i	$V_i : V_n$
KBr	1,5593	2,73	119,020	14,08	$2,32 \cdot 10^{-23}$	$4,10 \cdot 10^{-23}$	1,77
KCl	1,49036	1,989	74,561	10,84	1,79	3,47	1,94
KJ	1,6666	3,115	166,03	19,83	3,27	5,33	1,63
NaCl	1,51601	2,17	58,454	8,14	1,34	2,85	2,12
RbCl	1,4928	2,798	120,91	12,55	2,07	3,84	1,85
RbBr	1,5533	3,349	165,37	15,81	2,61	4,47	1,71
RbJ	1,6262	3,550	212,38	21,18	3,50	5,70	1,63
AgCl	2,0622	5,561	143,337	13,41	2,21	3,20	1,45
AgBr	2,2536	6,473	187,796	16,72	2,76	3,83	1,39
AgJ	2,1816	5,674	234,81	23,02	3,80	5,06	1,33
CuBr	2,1 ¹⁾	4,72	143,49	16,17	2,67	3,48	1,30
CuJ	2,033 ¹⁾	5,653	190,50	17,21	2,84	4,71	1,66

Die nach der Lichtbrechung berechneten Volume der Moleküle sind bei allen festen Haloiden kleiner als die Werte, die sich aus den Ionenradien ergeben, was mit den früheren Erfahrungen über Raumfüllungszahlen übereinstimmt. Bei den ähnlichen Salzen, die hier behandelt wurden, sind die Quotienten $V_i : V_n$ nicht sehr voneinander verschieden.

¹⁾ Angenähert.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den
20. Juni 1930.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juni 1930.

Über das beim Rostvorgang auftretende Eisen(III)hydroxyd

Von G. SCHIKORR

Mit einer Figur im Text

I. Einleitung

Bei der Korrosion des Eisens können verschiedene Eisenoxyde und -hydroxyde auftreten.¹⁾ Der gewöhnliche Rost besteht aus Eisen(III)hydroxyd, FeOOH, das fast immer mit Fe_3O_4 verunreinigt ist. FeOOH kommt in zwei kristallographisch verschiedenen Modifikationen vor, die von HABER²⁾ als α -FeOOH und γ -FeOOH bezeichnet wurden. Wie Röntgenaufnahmen ergaben, können sich beide Modifikationen beim Rostvorgang bilden.¹⁾ Die allgemeinen Bedingungen für die Entstehung von α -FeOOH oder γ -FeOOH blieben jedoch zunächst unbekannt. Bei Versuchen von ALBRECHT³⁾ bildete sich bei der Oxydation von Eisen(II)ionen in saurem Medium α -FeOOH, in neutralem γ -FeOOH. Aber auch sonst waren die Oxydationsbedingungen sehr verschieden, so daß der Grund für die Entstehung verschiedener Produkte nicht in der Azidität zu liegen brauchte. Im Gegensatz zu den Versuchen ALBRECHT's bildete sich bei eigenen Versuchen beim Rosten von Eisen in CO_2 -Lösung (und in NH_4Cl -Lösung) γ -FeOOH.

Zur Klärung dieser Verhältnisse wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, wann beim Rostvorgang α -FeOOH und wann γ -FeOOH entsteht. Das schien deshalb besonders lohnend, weil sich dann vielleicht bei praktischen Rostfragen aus dem Korrosionsprodukt auf die Ursachen der Korrosion schließen lassen wird⁴⁾, wie es z. B. beim Blei möglich ist⁵⁾.

¹⁾ G. SCHIKORR, Korrosion u. Metallschutz, Beiheft: Vorträge auf der Jahrestagung 1929 des Reichsausschusses für Metallschutz S. 23. Referat: Korrosion u. Metallschutz **6** (1930), 24.

²⁾ F. HABER, Naturwissenschaften **13** (1925), 1007; J. BÖHM, Z. anorg. u. allg. Chem. **149** (1925), 210.

³⁾ H. W. ALBRECHT, Ber. **62** (1929), 1475.

⁴⁾ O. KRÖHNKE, Wasser u. Gas **14** (1924), 294.

⁵⁾ O. HAENNEL, Korr. u. Metallschutz **3** (1927), 144.

Außer den kristallographischen Unterschieden zeigen sich bei FeOOH-Präparaten verschiedener Herkunft Unterschiede in der Beständigkeit bei Temperaturerhöhung. Die natürlichen FeOOH-Mineralien Goethit (α -FeOOH) und Lepidokrokit (Rubinglimmer, γ -FeOOH) zersetzen sich bei 285° bzw. 245° .¹⁾ Bei den künstlich dargestellten gelben Eisenhydroxyden wurde von verschiedenen Forschern²⁾ gefunden, daß sie ein Molekül Wasser auf ein Molekül Fe_2O_3 beim Trocknen bis zu etwa 200° festhalten. NICOLARDOT³⁾ gibt diese Grenze zu 120° an. Bei den Präparaten ALBRECHT's liegt diese Temperatur noch tiefer. Die hierfür maßgebenden Verhältnisse sind noch nicht geklärt.⁴⁾

Beim Rost sind bisher Versuche über die Festigkeit der Wasserbindung kaum gemacht worden. Es wurden daher Untersuchungen darüber angestellt, wie sich Rost bei der Entwässerung bei stufenweise erhöhter Temperatur verhält.

2. Die Entstehungsbedingungen von α -FeOOH und von γ -FeOOH

Bei den folgenden Versuchen wurde die Unterscheidung von α -FeOOH und γ -FeOOH größtenteils nach den magnetischen Eigenschaften durchgeführt. Wie POSNJAK und MERWIN⁵⁾ fanden, geht natürliches γ -FeOOH bei Erhitzen auf 300° in γ - Fe_2O_3 über, das stark ferromagnetisch ist, während α -FeOOH in α - Fe_2O_3 übergeht, das keinen Ferromagnetismus zeigt. ALBRECHT⁶⁾ fand diesen Unterschied auch bei den synthetischen Eisen(III)hydroxyden.

Die eigenen Versuche zur Unterscheidung von α -FeOOH und γ -FeOOH bestanden in Trocknung des Produkts bei 115° , dreistündiger Erhitzung auf 230° und Prüfung auf Ferromagnetismus mit einem Hufeisenmagneten von 34 g Gewicht.

Bei Gegenwart von Fe_3O_4 ist dieses Verfahren unbrauchbar. Es läßt auch α -FeOOH neben größeren Mengen γ -FeOOH nicht erkennen. Man kann so aber wohl doch eher quantitative Schlüsse ziehen als mit Hilfe von Röntgenstrahlen nach dem Verfahren von DEBYE und SCHERRER, da die Teilchengröße der entstehenden Produkte mitunter so gering ist, daß Röntgenstrahlen keine Interferenzen mehr ergeben.

¹⁾ F. HABER a. a. O. — G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. 179 (1929), 49.

²⁾ O. RUFF, Ber. 34 (1901), 3417. — H. W. FISCHER, Z. anorg. u. allg. Chem. 66 (1910), 37 u. andere.

³⁾ P. NICOLARDOT, Ann. d. chimie et d. physique (8. Serie) 6 (1905), 334.

⁴⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG u. A. ZÖRNER, Z. Elektrochem. 36 (1930), 259.

⁵⁾ W. H. ALBRECHT a. a. O.

⁶⁾ E. H. MERWIN u. E. POSNJAK, Am. Journ. Science 47 (1919), 311.

Von einigen Präparaten jedoch wurden auch Röntgeninterferenzen aufgenommen, wofür ich Herrn Dr. WASSERMANN vom K.-W.-I. für Metallforschung auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Bei der Entstehung des Rostes handelt es sich um die Oxydation von Eisen(II)hydroxyd bzw. Eisen(II)ion durch Luftsauerstoff. Dabei treten, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde¹⁾, folgende Reaktionen auf: Das weiße Eisen(II)hydroxyd wird zuerst sofort zu gelbem Eisen(III)hydroxyd oxydiert. Dieses ist aber befähigt, mit dem noch übrigen Eisen(II)hydroxyd weiter zu reagieren, wobei sich die bekannten grünen und schwarzen Zwischenverbindungen bilden, die als Ferrite anzusehen sind und bei Gegenwart genügender Mengen Sauerstoff zu Eisen(III)hydroxyd oxydiert werden können. Nun ist bekanntlich das normale Ferroferrit Fe_3O_4 ein stark ferromagnetischer Stoff. Durch Oxydation bei 100° geht es nach HILPERT²⁾ in ebenfalls ferromagnetisches Fe_2O_3 über, das nach BAUDISCH und WELD³⁾ dasselbe Gitter hat wie Fe_3O_4 und nach ALBRECHT⁴⁾ mit dem bei der langsamen Entwässerung von $\gamma\text{-FeOOH}$ erhaltenen Oxyd identisch ist.

Der folgende Gedanke über die Entstehung von $\alpha\text{-FeOOH}$ und von $\gamma\text{-FeOOH}$ lag daher ziemlich nahe: $\alpha\text{-FeOOH}$ bildet sich bei der direkten Oxydation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bzw. $\text{Fe}^{''}$ durch Luftsauerstoff. $\gamma\text{-FeOOH}$ entsteht, wenn diese Oxydation unter Zwischenbildung von Eisen(II)ferriten vorstatten geht.

Zur Prüfung dieser Anschauung wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt.

a) Oxydation von Eisen(II)chlorid und von Eisen(II)hydroxyd

Versuch 1. FeCl_2 wurde in wäßriger Lösung an der Luft der freiwilligen Oxydation überlassen. Es entstand $\alpha\text{-FeOOH}$.

Eine n/10- FeCl_2 -Lösung stand etwa 6 Monate offen an der Luft, wobei von Zeit zu Zeit für das verdunstete Wasser neues nachgegossen wurde. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde durch Dekantation gereinigt. Ein Teil ging dabei kolloid in Lösung, ließ sich aber durch mehrtägiges Erhitzen auf 100° wieder ausflocken. Das Präparat wurde abfiltriert und auf dem Wasserbad getrocknet. Es enthielt

¹⁾ E. DEISS u. G. SCHIKORR, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 32; vgl. auch A. KRAUSE, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1928), 145.

²⁾ S. HILPERT, Ber. **42** (1909), 2248.

³⁾ O. BAUDISCH u. L. A. WELD, Naturwissenschaften **14** (1926), 1005.

⁴⁾ W. H. ALBRECHT a. a. O.

noch deutlich nachweisbare Mengen von Cl. Eine Röntgenstrahlenaufnahme ergab scharf die Interferenzen des α -FeOOH.

Versuch 2. Fe(OH)₂ wurde rasch oxydiert; es bildete sich γ -FeOOH.

Zu 3,5 Liter mit Sauerstoff gesättigtem Wasser wurden rasch 2 cm³ 10%iges Ammoniak und im Laufe von 10 Minuten 400 cm³ m/100-FeSO₄-Lösung gegeben, wobei durch die Lösung Sauerstoff geleitet wurde. Es fiel ein brauner, schwach grünlicher Niederschlag aus, der sofort nach seiner Entstehung kreßfarben wurde. Nach Beendigung der FeSO₄-Zugabe wurde noch etwa 5 Minuten durch die Lösung Sauerstoff geleitet, wobei der Niederschlag, der zum Teil kolloid in der Lösung geblieben war, sich zusammenballte. Nach Abstellung der Sauerstoffeinleitung setzte er sich rasch ab und ließ sich leicht abfiltrieren und waschen. Nach Trocknung auf dem Wasserbad und Pulverisierung hatte er eine hellbraune Farbe. Dann wurde er bei 115° getrocknet, bis einstündiges Trocknen keine Gewichtsabnahme mehr hervorrief. Er enthielt danach 6,0% Wasser. Da 10,1% der theoretische Wassergehalt von FeOOH ist, mußte das Präparat bereits erhebliche Mengen von Fe₂O₃ enthalten.¹⁾ Auf den Magneten reagierte es nicht. Auch nach dreistündigem Erhitzen auf 230° wurde es nicht ferromagnetisch, obgleich sein Wassergehalt auf 2,8% abgenommen hatte. Es war also α -FeOOH entstanden.

Versuch 3. Fe(OH)₂ wurde langsam oxydiert, wobei sich γ -FeOOH bildete.

1,2 g FeSO₄·7aq, wurden in 200 cm³ Wasser gelöst und mit 1,4 cm³ 10%igem Ammoniak versetzt. Es fiel ein dunkelgrüner Niederschlag aus. Durch die Aufschlämmung wurde eine halbe Stunde lang Sauerstoff geleitet, wobei der Niederschlag zunächst noch dunkler, nach 20 Minuten aber kreßfarben wurde. Er wurde behandelt, wie bei Versuch 2 angegeben, und enthielt nach Trocknung bei 115° 10,3% Wasser, entsprach also fast genau der Zusammensetzung FeOOH. Nach Erhitzung auf 230° enthielt er noch 3,2% Wasser und war stark ferromagnetisch, nachdem er anfangs nicht auf den Magneten reagiert hatte. Er bestand also aus γ -FeOOH.

¹⁾ Der zu geringe Wassergehalt bei 115° ist wohl darauf zurückzuführen, daß infolge der großen Entstehungsgeschwindigkeit der Niederschlag sehr feinteilig ist und sich infolgedessen schon bei niedrigerer Temperatur zersetzt als grobteiliges α -FeOOH.

b) Oxydation von zweiwertigem Eisen in
ammonsalzhaltiger Lösung

Versuch 4. In NH_4Cl -Lösung gelöstes Fe(OH)_2 wurde rasch oxydiert. Es bildete sich α - FeOOH .

Eine Lösung von 0,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ in 4 Liter n/10- NH_4Cl -Lösung wurde mit Sauerstoff gesättigt und unter Sauerstoffdurchleitung mit 2 cm³ 10%igem Ammoniak versetzt. Es entstand eine schwache Trübung, die etwa eine halbe Sekunde lang schmutzig braungrün¹⁾ war und dann gelb wurde. Die Trübung wurde immer stärker, bis sie sich schließlich zu einem kreßfarbenen Niederschlag zusammenballte, der sich nach Abstellung der Sauerstoffzufuhr rasch absetzte. Er wurde wie oben filtriert und gewaschen, wobei er alles Chlor verlor. Nach Trocknung bei 115° enthielt er 9,7% Wasser und wurde bei 230° so schwach ferromagnetisch, daß der Magnetismus durch dünnes Papier gerade wahrgenommen werden konnte. (Der Wassergehalt bei 230° betrug 3,6%). Das Hydroxyd bestand also zum größten Teil aus α - FeOOH .

Versuch 5. In NH_4Cl -Lösung gelöstes Fe(OH)_2 wurde langsam oxydiert. Es entstand γ - FeOOH .

Durch eine Lösung von 0,6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{aq}$ in 100 cm³ n/10- NH_4Cl -Lösung wurde nach Zugabe von 7 cm³ 1%igem Ammoniak 30 Minuten lang ein rascher Luftstrom geleitet. Der anfangs entstandene grüne Niederschlag verdunkelte sich dabei zuerst stark und wurde nach etwa 20 Minuten kreßfarben. Durch Waschen ließ er sich vollständig von Chlor befreien. Nach Trocknung bei 115° enthielt er 11,0% Wasser und wurde bei dreistündiger Erhitzung auf 230° stark ferromagnetisch (Wassergehalt 3,3%). Das Pulver reagierte durch die Wand des Wägelglases stark auf den Magneten. Es war also γ - FeOOH entstanden.

Wie sich aus diesen Versuchen ergibt, bildet sich in der Tat γ - FeOOH , wenn die Oxydation von Eisen(II)ion oder Fe(OH)_2 über Zwischenbildung von Eisen(II)ferriten vorstatten geht. Geht die Oxydation so rasch, daß diese Zwischenverbindungen nicht auftreten können, so entsteht α - FeOOH (vielleicht auch gleichzeitig braunes $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$).

¹⁾ Der Gehalt der Fällung an grünem Hydroxyd ist, der Färbung nach zu urteilen, sehr gering. Bei noch größerer Verdünnung der FeSO_4 -Lösung ist die Trübung von vornherein rein gelb. Doch dann sind die Niederschlagsmengen so klein, daß sie sich kaum weiter untersuchen lassen. — Ähnliches gilt für Versuch 2.

Zur Untersuchung, ob diese Anschauungen auch für den Rostvorgang Geltung haben können, wurden in einer früher beschriebenen Versuchsanordnung¹⁾ unter Luftausschluß 5 Liter n/10-HN₄Cl-Lösung auf sehr reines Eisenpulver gegeben, das uns von der I. G. Farbenindustrie freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden war. Von Zeit zu Zeit wurde zur besseren Durchmischung luftfreier Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Nach 3 Monaten enthielt die Lösung 0,0030 Mol Eisen im Liter. Es wurden die folgenden Versuche mit ihr angestellt.

Versuch 6. Die Lösung wurde rasch oxydiert, wobei α -FeOOH entstand.

500 cm³ Lösung wurden in 3,5 Liter O₂-gesättigtes Wasser unter Durchleiten von O₂ eintropfen gelassen. Es entstand ein hellkreßfarbener Niederschlag, der nach der bei den früheren Versuchen geschilderten Behandlung nicht ferromagnetisch wurde.

Versuch 7. Die Lösung wurde langsam oxydiert; es bildete sich γ -FeOOH.

300 cm³ der Lösung wurden unverdünnt bei gelegentlichem Umschütteln an der Luft der Oxydation überlassen, wobei ein anfangs grüner, dann kreßfarbener Niederschlag entstand. Bei Erhitzen auf 230° wurde er sehr stark ferromagnetisch.

Wie man sieht, ist auch bei Bedingungen, die sich denen des Rostvorganges nähern, die Bildung der verschiedenen FeOOH-Modifikationen davon abhängig, ob die Oxydation über Ferrite vonstatten geht oder nicht.

Beim Rosten des Eisens in NH₄Cl-Lösung ist zwar die Grünfärbung nur selten zu beobachten. Der Rost bildet sich aber größtenteils unter solchen Verhältnissen, daß er zunächst einige Zeit am Eisen haften bleibt und mit ihm in Reaktion tritt, wobei dunkelgefärbte Zwischenverbindungen in der dem Eisen anliegenden Schicht sehr wohl zu beobachten sind. Andererseits treten beim Rosten in NH₄Cl-Lösung Eisen(II)ionen in die Lösung. Diese sind direkt befähigt, mit dem entstandenen Rost unter Ferritbildung in Reaktion zu treten, wie der folgende Versuch zeigt.

¹⁾ E. DEISS u. G. SCHIKORR a. a. O. Der Kolben *G* war durch eine gewöhnliche 5-Liter-Flasche ersetzt worden, die mit einem Gummistopfen versehen war, durch den ein kurzes und ein langes Glasrohr führten. Die Flasche war mit der Öffnung nach unten aufgestellt. Die Glasrohre, die mit der übrigen Apparatur verschmolzen waren, waren so gebogen, daß man den Hals der Flasche in ein großes mit Wasser gefülltes Becherglas tauchen konnte, wodurch ausreichende Dichtigkeit erzielt wurde.

Versuch 8. 500 cm^3 der bei Versuch 6 verwendeten Lösung wurden wie bei diesem Versuch oxydiert. Der abfiltrierte noch feuchte Niederschlag wurde dann unter Luftausschluß mit 1 Liter der Ausgangslösung zusammengegeben. Im Laufe einiger Stunden färbte sich der Niederschlag fliederblattgrün. Es waren also Ferrite entstanden.

Nach diesen Versuchen kann wohl die Entstehung von $\gamma\text{-FeOOH}$ beim Rosten von Eisen in NH_4Cl -Lösung als zunächst genügend geklärt betrachtet werden.

c) Oxydation von zweiwertigem Eisen in CO_2 -Lösung

Wie in der Einleitung erwähnt, war beim Rosten von Eisen in CO_2 -Lösung $\gamma\text{-FeOOH}$ entstanden, was im Gegensatz zu den Versuchen ALBRECHT's stand, der bei Oxydation von Eisen(II)bikarbonatlösung die Entstehung von $\alpha\text{-FeOOH}$ beobachtet hatte. Bei dem eigenen Versuch hatte es sich um Rost gehandelt, der in Häutchenform auf der Oberfläche einer CO_2 -Lösung entstanden war, in der sich Eisen befand. Dieser Rost hatte bei der Röntgenstrahluntersuchung die zwar verwaschenen und schwachen, aber deutlichen Interferenzen des $\gamma\text{-FeOOH}$ ergeben. Zur Klärung der Verhältnisse dienten die folgenden Versuche.

Es wurde unter ganz ähnlichen Bedingungen wie bei der Herstellung der Ausgangslösung bei den Versuchen 6—8 CO_2 -gesättigtes Wasser unter Luftabschluß auf Eisenpulver gegeben. Nach 6 tägiger Einwirkung, während der öfters CO_2 hindurchgeleitet wurde, enthielt die Lösung 1,3 Millimol Eisen im Liter, wohl in Form von Eisen(II)bikarbonat.

Versuch 9. Eisen(II)bikarbonat wurde in stark CO_2 -haltiger Lösung langsam oxydiert. Es bildete sich $\alpha\text{-FeOOH}$.

Durch eine Mischung von 2 Liter der soeben geschilderten Lösung mit 2 Liter CO_2 -gesättigtem Wasser wurde Luft geblasen. Es trat eine gelbliche Trübung auf, die sich rasch verdichtete. Nach 3 Stunden war alles Eisen zu einem hellkreßfarbenen Niederschlag oxydiert. Eine grüne Zwischenverbindung wurde nicht beobachtet. Der Niederschlag wurde behandelt, wie bei den früheren Versuchen geschildert ist. Nach Trocknung bei 115° enthielt er 11,7% Wasser. 3 stündiges Erhitzen auf 230° erzeugte keinen Ferromagnetismus in ihm.

Versuch 10. Eisen(II)bikarbonat wurde in Lösung bei Gegenwart von nur wenig überschüssiger CO_2 oxydiert. Es bildeten sich erhebliche Mengen von $\gamma\text{-FeOOH}$.

500 cm³ der Eisen(II)bikarbonatlösung wurden bei Luftzutritt in einem 1-Liter-Runkkolben einfließen gelassen. Der Kolben wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen geschlossen, der in einer Bohrung eine Siedekapillare, in der andern ein gewöhnliches Glasrohr trug. Durch dieses Rohr wurde er an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen und evakuiert. Die durch die Siedekapillare eintretende Luft oxydierte im Laufe von 3 Stunden das zweiwertige Eisen, wobei gleichzeitig der größte Teil der überschüssigen Kohlensäure fortgeführt wurde. Der Niederschlag war anfangs dunkelgrün, später kreßfarben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde das Vakuum aufgehoben. Der wie oben behandelte Niederschlag hatte nach Trocknung bei 115° 11,6% Wasser und wurde vom Magneten nicht angezogen. Nach 3ständigem Erhitzen auf 230° reagierte er durch die Wand des Wägeglases schwach, aber deutlich, durch Papier sehr stark auf den Magneten.

Wie diese Versuche zeigen, können bei der Oxydation von Eisen(II)bikarbonat beide Modifikationen des FeOOH entstehen. Solange Überschuß an CO₂ besteht, wird die Säurewirkung des FeOOH unterdrückt. Sorgt man für Entfernung der CO₂, so können zwischen FeOOH und Fe(HCO₃)₂ bzw. FeCO₃ Reaktionen auftreten, die wohl ähnlich den Reaktionen zwischen Eisen(II)- und Eisen(III)hydroxyd sind, wie sie in der erwähnten Arbeit von DEISS und SCHIKORR untersucht wurden.

Nach den letzten beiden Versuchen läßt sich auch die Entstehung von γ-FeOOH bei den aus Rost bestehenden Häutchen ohne weiteres erklären. Denn an der Oberfläche einer CO₂-Lösung sind die Bedingungen für die Verarmung an CO₂ gegeben, wenn auch nicht in dem Maße wie bei Versuch 10. Über den quantitativen Gehalt der Häutchen an γ-FeOOH sagt das Debyeogramm ja aber auch wenig aus. Es kann sehr wohl sein, daß der größte Teil aus α-FeOOH bestand, das nur zu feinkristallin war, um ein Debyeogramm zu geben.

Fraglos spielen die geschilderten Erscheinungen auch bei der Entstehung des Rostes eine Rolle. Doch soll auf praktische Fälle hier nicht näher eingegangen werden, da die Verhältnisse noch etwas unübersichtlich sind. Allgemein kann wohl gesagt werden:

1. Rost, der sich unter Wasser auf dem Eisen bildet, besteht aus γ-FeOOH. Denn hier geht die Oxydation über Ferrite vorstatten.
2. Rost, der sich im Wasser in einiger Entfernung vom Eisen bildet, besteht im allgemeinen aus α-FeOOH. Denn hier bildet er sich direkt durch Oxydation von Eisen(II)ionen.

Im Einklang hiermit erweist sich, wie oben gesagt, Rost aus NH_4Cl -Lösung, der zum größten Teil auf dem Eisen entstanden ist, als γ -FeOOH. α -FeOOH wurde in Leitungswasser beobachtet, daß die bekannte Trübung durch Rost zeigte. Hier hatte sich der Rost offensichtlich in der Lösung selbst gebildet.

Über die Entstehung von α - und γ -FeOOH bei atmosphärischem Rost läßt sich zunächst noch wenig sagen; jedenfalls sind auch hier beide Modifikationen beobachtet worden¹⁾.

3. Die Wasserbindung im Rost

Zum Schluß sollen noch kurz einige Versuche über die Entwässerung von Rost bei stufenweise erhöhter Temperatur mitgeteilt werden.

Auf zwei Wegen wurde befriedigend Eisen(II)freier Rost hergestellt.

1. In 4 Liter n/10- NH_4Cl -Lösung wurden 15 eiserne Plättchen von je etwa 30 g Gewicht aufgehängt und 4 Wochen dem Rosten überlassen. Der entstandene Rost wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Zur FeO-Bestimmung wurden etwa 100 mg in H_2SO_4 unter Durchleiten von CO_2 gelöst. Der zweite Tropfen n/10-KMnO₄-Lösung rief Rotfärbung hervor. Der Cl-Gehalt ergab sich nach VOLHARD zu 0,3%.

2. In 500 cm³ n/1-NaCl-Lösung, durch die unter Rührung Sauerstoff geleitet wurde, wurden zwei eiserne Plättchen gehängt, wobei sich bald Rost bildete. Um diesen FeO-frei zu halten, konnte man ihn nur etwa 6 Stunden in der Lösung lassen. Dann mußten die Plättchen herausgenommen und von dem ihnen anhaftenden Fe_3O_4 durch Abschmirgeln befreit werden. Etwa 100 mg des gewaschenen und getrockneten Rostes gaben nach Auflösung in H_2SO_4 schon mit dem ersten Tropfen n/10-KMnO₄-Lösung Rotfärbung. Chlor war so wenig vorhanden, daß es nach dem Verfahren von VOLHARD nicht bestimmt werden konnte.

Auf diesen beiden Wegen dargestellter Rost wurde in einem Trockenschrank von HERAEUS bei stufenweise ansteigender Temperatur getrocknet, bei jeder Temperatur so lange, bis er nach 17 stün-

¹⁾ F. DREXLER, Korrosion u. Metallschutz 6 (1930), 3. Es muß noch erwähnt werden, daß γ -FeOOH auch auf anderm Wege als über Eisen(II)ferrite entstehen kann. ALBRECHT stellte fest, daß sich bei Oxydation von Ferrosalz mit Jodat bei Gegenwart von Thiosulfat γ -FeOOH bildet. Nach STIRNEMANN, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage-Bd., 52 A, 336, dargestelltes FeOCl hydrolysiert bei Gegenwart von Wasser in mehr oder minder langer Zeit. Das gelbe Hydrolysenprodukt wurde auf 230° erhitzt und dabei stark ferromagnetisch, bestand also aus γ -FeOOH.

diger Trocknung keinen Gewichtsverlust mehr zeigte. Der Wassergehalt des bei 220° getrockneten Rostes wurde durch Glühen bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Figur enthalten.

Hierzu ist zu bemerken: Gewichtskonstanz bei 180° wurde erst in ungefähr der zehnfachen Zeit erreicht wie bei den anderen Temperaturen. Der nach dem ersten Verfahren dargestellte Rost war oberhalb 180° stark ferromagnetisch, der nach dem zweiten hergestellte erheblich schwächer ferromagnetisch geworden.

Die beiden Kurven zeigen bei 180° einen sehr starken Abfall des Wassergehaltes. Ganz offensichtlich ist dieser auf die Zersetzung des FeOOH zu Fe_2O_3 zurückzuführen. (Bei ähnlichen Trocknungsversuchen, bei denen bei jeder Temperatur konstant 17 Stunden getrocknet wurde, trat der Knickpunkt etwa bei 200° auf.)

Bei dem in NH_4Cl -Lösung entstandenen Rost nimmt der Wassergehalt bis etwa 160° langsam von einem etwas höheren Wert auf den theoretischen Wert ab, der der Formel FeOOH entspricht. Der anfängliche Überschuß über diesen Wert mag durch Adsorptionswasser hervorgerufen sein. Ungeklärt für Kurve I bleibt die Frage, warum der Zersetzungspunkt etwa 60° tiefer liegt als der des natürlichen γ - FeOOH .

Kurve II ist von vornherein in einem Punkt wesentlich anders als Kurve I: Sie beginnt mit einem Wert, der deutlich unterhalb des Wassergehaltes von FeOOH liegt. Sie fällt dann viel stärker als Kurve I und hat schließlich beim „Zersetzungspunkt“ nur noch etwa den halben Wert. (Der Wassergehalt entspricht hier etwa dem des „Hydrohämatits.“)

Der Unterschied zwischen den beiden Kurven wird vielleicht dadurch erklärt, daß die Entstehungsgeschwindigkeit in beiden Fällen

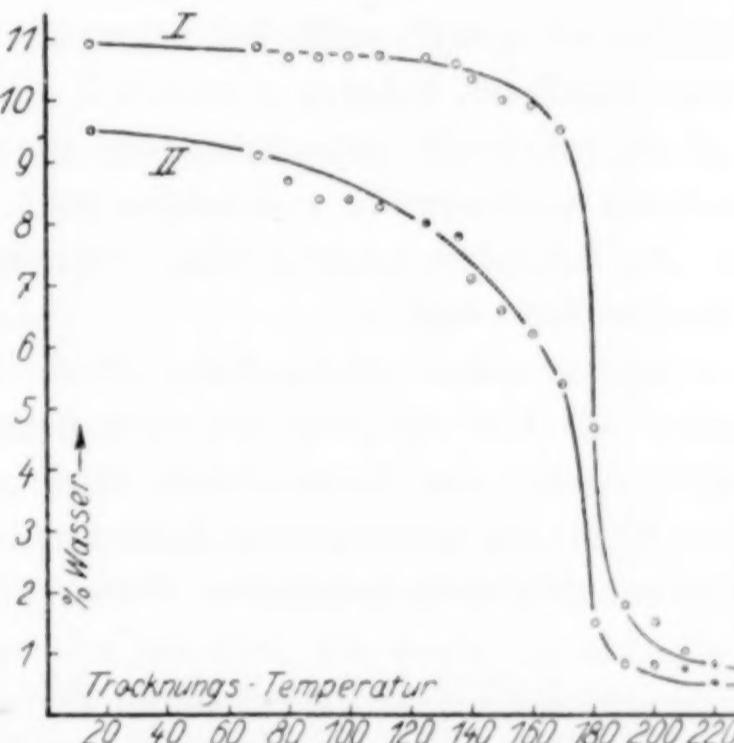


Fig. 1. Abhängigkeit des Wassergehaltes zweier Rostproben von der Trocknungstemperatur. Es gilt: Kurve I für Rost der aus in NH_4Cl -Lösung befindlichem Eisen langsam entstanden war; Kurve II für Rost der aus Eisen in einer NaCl -Lösung entstanden war, durch die unter Rührung Sauerstoff geleitet wurde (große Rostgeschwindigkeit)

recht verschieden ist. Auch ALBRECHT hatte bei seinem γ -FeOOH-Präparat, das rasch entstanden war, gefunden, daß es bereits bei 100° auf 6,7 % Wassergehalt herunterging. Auf einen beträchtlichen Gehalt des Rostes an braunem amorphen Eisenoxydhydrat ist der starke Abfall des Wassergehaltes wohl nicht zurückzuführen. Denn dann müßte der obere Zweig der Kurve II konkav gegen die Koordinatenachsen gebogen sein¹⁾.

Es gelang leider bisher noch nicht, größere Mengen FeO-freien Rostes herzustellen, dessen Hauptbestandteil α -FeOOH war.

Zusammenfassung

1. Es wurden einige für den Rostvorgang wichtige Reaktionen untersucht, bei denen als Oxydationsprodukt von zweiwertigem Eisen sowohl α -FeOOH als auch γ -FeOOH entstehen kann. Als Bedingungen für die Entstehung der einen oder der andern Modifikation ergaben sich für diese Reaktionen die folgenden:

a) α -FeOOH entsteht, wenn die Oxydation direkt zum dreiwertigen Eisen führt.

b) γ -FeOOH entsteht, wenn die Oxydation über die Bildung von Eisen(II)ferriten vonstatten geht.

2. Entwässerungsversuche von Rost bei stufenweise erhöhter Temperatur ergaben:

a) Langsam entstandener Rost entspricht in seinem Wassergehalt bis 160° ziemlich konstant dem FeOOH; bei höherer Temperatur nimmt der Wassergehalt rasch ab.

b) Rasch entstandener Rost zeigte schon bei niedrigeren Temperaturen erheblich geringeren Wassergehalt.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. E. DEISS für die wohlwollende Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ.

¹⁾ A. SIMON u. TH. SCHMIDT, ZSIGMONDY-Festschrift der Koll.-Zschr. 36 (1925), 65.

Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Mai 1930

Die Einwirkung von Kalkwasser auf Aluminiummetall

Von GUNNAR ASSARSSON

Die vorliegende Untersuchung wurde im Herbst 1928 in Zusammenhang mit allgemeineren Arbeiten über Zementfragen (Kungl. Vattenfallsstyrelsen, Tekn. Medd. Ser. B Nr. 16, Stockholm 1929) angefangen. Gewisse der unten beschriebenen Aluminate (u. a. das regulär kristallisierende Trialuminat) waren schon damals von mir hergestellt worden. Dazwischenkommende Aufgaben anderer Art haben aber die endgültige Zusammenstellung und Veröffentlichung der Ergebnisse verzögert.

Die kristallinischen Produkte, die bei Einwirkung von Kalkwasser auf Aluminiummetall bei Zimmertemperatur entstehen, sind von ALLEN und ROGERS¹⁾ behandelt worden. Um eine sichere Beurteilung der entstehenden Verbindungen zu erreichen, ist es wünschenswert, sie kristallographisch und optisch identifizieren zu können. Auch die Methode nach KAISERMANN²⁾, nach welcher aluminiumhaltige Verbindungen sich von Patentblau färben lassen, befördert eine genauere Trennung der Produkte.

Nach ALLEN und ROGERS sollte bei Zimmertemperatur in gesättigtem Kalkwasser ein Dicalciumaluminat $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gebildet werden. Durch andere Methoden sind Tri- und Tetraaluminate von mehreren Verfassern hergestellt worden, wie auch die optischen Konstanten dieser Verbindungen erwähnt worden sind. Im folgenden wird gezeigt werden, daß mittels des Mikroskops und der Analyse die verschiedenen Aluminate, die von Aluminium in Kalkwasser gebildet werden, unterschieden werden können.

Die von mir angewandte Versuchsmethode ist dieselbe wie die von ALLEN und ROGERS. In einem Kolben, der Kalkwasser von bekannter Konzentration enthielt, wurde blankes Aluminiummetall eingehängt. Der Kolben wurde mit einem Gummistöpsel, in welchem ein Bunsenventil eingesetzt war, verschlossen. Nach gewisser Zeit

¹⁾ ALLEN u. ROGERS, Am. Chem. Journ. **24** (1900), 304.

²⁾ KAISERMANN, Kolloidchem. Beih. **1** (1909—1910), 423.

wurde das Metall weggenommen, und die Lösung eine Stunde lang in Ruhe gelassen. Die klare Flüssigkeit wurde abgehebert, der Bodensatz schnell mit der Saugpumpe abgesaugt, mit einigen Zentimetern destilliertem Wasser, danach mit Alkohol und endlich mit Äther gewaschen. Das Reaktionsprodukt wurde unmittelbar unter einem Polarisationsmikroskop untersucht und analysiert.

Auch die am Metall haftenden Reaktionsprodukte wurden mikroskopisch untersucht.

Als Metall kam der gewöhnliche technische Aluminiumdraht zur Verwendung, er enthielt neben Spuren von Kohlenstoff und Kieseläsäure 0,2% Fe.

Die Einwirkung des Kalkwassers wurde bei mehreren Temperaturen vorgenommen, bei 0°, 17°, 22°, 40°, 50°, 65°, 90°. Drei bis vier verschiedene Verdünnungen wurden geprüft (0,040—0,125% CaO).

Bei Zimmertemperatur löst das Kalkwasser anfangs das Aluminiummetall lebhaft, die Reaktion wird aber bald sehr langsam. Bei höheren Temperaturen wird die Auflösungsgeschwindigkeit bedeutend vergrößert, und die Reaktion vollzieht sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung.

Ergebnisse bei 0° und 17°

In gesättigter Kalklösung (0,125%) wird etwas wie ein seideglänzender Nebel um das Metall herum entwickelt. Der Nebel besteht aus mikroskopisch kleinen Kristallen, die langsam zu Boden sinken. Als das Produkt unter dem Polarisationsmikroskop untersucht wurde, zeigte es sich, daß der Hauptbestandteil des Niederschlags aus nadelähnlichen Kristalliten bestand, die jedoch beim Heben und Sinken des Tubus eine unsymmetrische Verteilung der entstehenden Lichtlinien aufwiesen. Genauere Untersuchung konnte jedoch zwar nicht mit Sicherheit, aber als sehr wahrscheinlich machen, daß die Kristalle in der Tat nicht Nadeln, sondern sehr dünne Tafeln, die sich auf die Kante gestellt hatten, darstellten. Die scheinbar nadelförmigen Kristalle haben gerade Auslöschung und sind optisch positiv in der Längsrichtung. Die Lichtbrechungsbestimmung ergab, wenn die *c*-Achse senkrecht zu den Nadeln angenommen wird, $\omega = 1,533$ und $\epsilon = 1,514 \pm 0,003$.

Außer diesen Kristallen enthält der Niederschlag eine geringe Anzahl größerer, aber sehr dünner Kristallplatten, die hexagonale Begrenzung aufweisen. Ihr optischer Charakter ist negativ; infolge

der geringen Dicke war die Lichtbrechung von ε nicht erreichbar, ω beträgt etwa $1,53 \pm 0,01$.

Amorphe Flocken von Aluminiumhydroxyd befinden sich auch in den Präparaten. Je nach der Herstellungsweise enthält das Endprodukt mehr oder weniger davon. Wenn die Reaktionszeit bis zu einigen Stunden abgekürzt wird, sind im Präparat nur wenige amorphe Flocken zu sehen. Bei längerer Einwirkung vermehren sie sich ein wenig, während gleichzeitig der Kalkgehalt der Lösung sinkt. Die Anzahl der Kristallplatten mit hexagonaler Begrenzung wurde gleichzeitig auch etwas größer. Die Analysen wurden an Material ausgeführt, das sich bei einer Konzentration des Calciumoxydes von nie weniger als 0,1% gebildet hatte.

Tabelle 1

Substanz in Gramm	Gefunden, in Gramm		Molekulare Proportion berechnet für $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$
	CaO	Al_2O_3	
0,0570	0,0199	0,0095	1:3,82:12,2
0,1432	0,0552	0,0270	1:3,72:12,8
0,0950	0,0380	0,0180	1:3,84:12,3

Die Analysen zeigen, daß in gesättigter Lösung bei Zimmertemperatur Tetracalciumaluminat mit rund 12 Molekülen Wasser gebildet wird. Der Überschuß der Analysen an Wasser und Aluminiumoxyd dürfte hauptsächlich von den Aluminiumhydroxydflocken herühren. Ein Tetraaluminat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ist früher von LE CHATELIER¹⁾ und später u. a. von WELLS²⁾ hergestellt worden. Der letztere gibt optische Konstanten an (ω eventuell $\gamma = 1,532$ und ε eventuell $\alpha = 1,505$), die mit den von mir gefundenen ziemlich gut übereinstimmen. Um einen Vergleich mit dem von diesen Verfassern beobachteten Aluminat zu erhalten, wurde Tetraaluminat von frisch bereiteter Trialuminatlösung und Kalkwasser hergestellt. Die Lichtbrechung der Kristallite war in beiden Fällen identisch. Das Tetraaluminat, nach WELLS hergestellt, enthielt gleichfalls einzelne dünne hexagonale Kristalltafeln von optisch negativem Charakter. Das nadelförmige Aussehen des Tetraaluminats hing wahrscheinlich mit der aufgerichteten Lage der Kristalltafelchen zusammen, wie man in stark lichtbrechender Flüssigkeit (Methylenjodid) beobachten kann.

Die am Aluminiummetalle haftende Kruste bestand aus Tetra-

¹⁾ LE CHATELIER, Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques. Diss. Paris 1887.

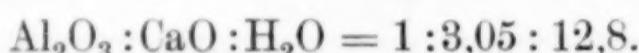
²⁾ WELLS, Bureau of Standards Journ. of Research 1 (1928), 951.

aluminat, hexagonalen Platten und reichlichen Mengen von Aluminiumhydroxyd.

In verdünntem Kalkwasser ($0,045\%$) löst sich das Metall sehr langsam. Es bildet sich allmählich eine geringe Menge eines Niederschlages, der fast ausschließlich aus hexagonalen Kristalltafeln besteht. Der optische Charakter derselben ist negativ. Die Lichtbrechungsexponenten sind äußerst schwer scharf zu bestimmen, da die Kristalltafeln sehr dünn sind, weil sowohl ω als ε an auf die Kante gestellten Tafeln bestimmt werden müssen. ω beträgt etwa $1,53 \pm 0,01$ und $\varepsilon 1,51 \pm 0,01$. Die Kristalle wurden analysiert.

$0,1200$ g Substanz ergab $0,0143$ g Al_2O_3 und $0,0407$ g CaO.

Daraus berechnete Zusammensetzung:



Die Analyse gibt als Resultat ein Trialuminat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ an. Die optischen Konstanten und die Analyse stimmen mit den Bestimmungen überein, die THORVALDSON, GRACE und VIGFUSSON¹⁾ für ein von ihnen hergestelltes Trialuminat gefunden haben. Das Trialuminat ist auch bei anderer Konzentration und anderer Temperatur hergestellt und in diesem Zusammenhang analysiert worden (vgl. unten). Wenn auch keine exakten Bestimmungen an den hexagonalen Kristalltafeln, die sich spärlich in konzentrierter Lösung bilden, ausführbar waren, so ist dennoch sehr wahrscheinlich, daß diese Kristalle ein Trialuminat von oben erwähnter Zusammensetzung darstellen.

Ergebnisse bei 22°

Die Reaktionsprodukte, die in gesättigter Kalklösung ($0,125\%$) gebildet werden, bestehen größtenteils aus Tetraaluminat. Von den dünnen, hexagonalen Kristalltafeln (Trialuminat?) waren nur einzelne zu sehen. Der Inhalt von Aluminiumhydroxyd war derselbe wie bei den Versuchen bei 17° . Außerdem tritt aber eine in der Gestalt von Ikositetraeder kristallisierende Substanz auf. Die Lichtbrechung dieser letzteren Kristalle wurde zu $1,603$ bestimmt. Diese Substanz konnte in anderer Weise rein erhalten werden und wurde dann analysiert (vgl. unten). Die Zusammensetzung war $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Die am Metall haftende Kruste enthielt dieselben Substanzen.

¹⁾ THORVALDSON, GRACE u. VIGFUSSON, Canadian Journ. of Research 1 (1929), 36 u. 201.

Ergebnisse bei 40°

In gesättigter Kalklösung (0,125%) wurden zwei Kristallarten in ungefähr gleich großen Mengen, nämlich das reguläre Trialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, als Ikositetraeder ausgebildet, und das hexagonale Trialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ erhalten. Kein Aluminiumhydroxyd war erzeugt worden. Die Zeit der Einwirkung betrug 6 Stunden. Aus der abgeheberten warmen Lösung, die 0,070% CaO und 0,003% Al_2O_3 enthielt, kristallisierte beim Erkalten eine Menge von hexagonalem Trialuminat. Die an dem Metall haftende Kruste bestand nur aus den zwei Trialuminaten.

In einer Lösung, die 0,066% CaO enthielt, wurden fast ausschließlich hexagonale Tafeln gebildet. Die Kristalltafeln zeigten genau dieselbe Lichtbrechung, wie die obenerwähnten hexagonalen Kristalle, die in verdünnter Kalklösung bei 17° erzeugt wurden. Analysen sind in der Tabelle 2 angeführt worden. Sie geben ein Trialuminat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ an.

Tabelle 2

Substanz in Gramm	Gefunden, in Gramm		Molekulare Proportion berechnet für $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$
	Al_2O_3	CaO	
0,1822	0,0383	0,0641	1:3,04:11,8
0,1963	0,0418	* 0,0673	1:2,93:11,8

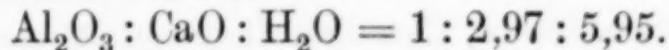
Wurde der Kalkgehalt der Lösung bis zu 0,077% erhöht, wurden den hexagonalen Tafeln Ikositetraeder des Trialuminates $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reichlich beigemengt.

Am Metall hafteten kleine Mengen von den beiden Trialuminaten und etwas Aluminiumhydroxyd.

Ergebnisse bei 60—90°

Infolge der verminderten Löslichkeit des Kalkes bei gesteigerter Temperatur könnte man erwarten, daß bei Erwärmern von Kalkwasser Kalk auskristallisieren würde. Die Reaktion zwischen dem Aluminiummetall und dem Kalk verbraucht aber den Überschuß sehr schnell, und nur in einem einzelnen von zehn Fällen wurden Kalkhydroxydkristalle im Präparat wahrgenommen. Als Reaktionsprodukt wird ein vollständig reines Kristallpulver von regulärem Tricalciumaluminat erhalten.

0,3440 g Substanz gab 0,0933 g Al_2O_3 und 0,1525 g CaO.
Berechnete Zusammensetzung:



Die Analyse zeigt, daß ein Trialuminat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vorliegt. Der Brechungsexponent wurde zu $1,603 \pm 0,003$ bestimmt. WELLS¹⁾ hat als Brechungsexponent für dieses Aluminat 1,605 gefunden. Dieselbe Bestimmung ist von THORVALDSON und GRACE²⁾ ausgeführt, die das Aluminat auch analysiert haben.

Das Aluminat kommt vor teils als Ikositetraeder (211) nach Messung der Kristalle im Mikroskop, teils auch als Hexaeder und Rombdodekaeder. Bei 30 und 40° in konzentrierter Kalklösung (0,125%) sowie bei 50 und 60° in verdünnter Lösung (0,066%) werden überwiegend Ikositetraeder erhalten. In konzentrierten Lösungen (0,125%) bei 50 und 60° sowie in konzentrierten und verdünnten Lösungen bei 65 und 90° kristallisiert das Aluminat als Hexaeder und Rombdodekaeder.

Am Metalle kristallisierten bei diesen Temperaturen nur kleine Mengen von isotropen Kristallaggregaten.

Bei Erkalten dieser Lösungen werden kleine Mengen von Kristallen erhalten, die im allgemeinen aus regulären und hexagonalen Trialuminat bestanden. Kleine Flocken von Aluminiumhydroxyd kommen auch in diesem Falle vor.

Es ist schwierig, auf Grund von Versuchen obenerwähnter Art Schlüsse betreffs der Gleichgewichte zwischen Kristallen und Lösungen zu ziehen. Dazu wären eingehendere Studien nötig, die ich indessen schon angefangen habe. Aus den Angaben in der Tabelle 3 dürfte man doch einige Folgerungen ziehen können. Bei 17° wird Tetraaluminat bis zu einer Konzentration von etwa 0,08% hinab gebildet; dagegen kristallisiert bei 0,04% CaO hexagonales Trialuminat. Zwischen 17 und 22° befindet sich wahrscheinlich die Temperatur der Umwandlung von hexagonalem in reguläres Trialuminat bei einer Kalkkonzentration von etwa 0,08%. Bei einer Temperatur zwischen 22 und 40° scheint das Tetraaluminat in Trialuminat überzugehen. Bei 40° liegt die Umwandlung der Trialuminate ineinander wahrscheinlich zwischen 0,066 und 0,080% CaO. Von den Kristallformen, in denen das reguläre Aluminat ausgebildet wird, scheint der Ikositetraeder den Temperaturen zu gehören, die unterhalb etwa 40° liegen; Hexaeder und Rombdodekaeder kristallisieren von 60° und aufwärts.

¹⁾ WELLS, Bureau of Standards Journ. of Research 1 (1929), 951.

²⁾ THORVALDSON u. GRACE, Canadian Journ. of Research 1 (1929), 36.

Tabelle 3

Temp. in °C	Zeit der Einwirkung in Stunden	Gehalt d. Lösungen in Proz.			Niederschlag
		anfangs		am Ende	
		CaO	CaO	Al ₂ O ₃	
0	12	0,125	0,076	0,005	Hauptsächlich Al ₂ O ₃ · 4CaO · 12H ₂ O, daneben kleine Mengen Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O und Al-hydroxyd
17	12	0,125	0,083	0,004	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O
17	24	0,045	0,039	0,055	Hauptsächlich Al ₂ O ₃ · 4CaO · 12H ₂ O, daneben Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O u. Al-hydroxyd
22	12	0,125	0,075	0,005	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O u. Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O
40	6	0,125	0,070	0,003	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O, daneben ein wenig Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O
40	6	0,077	0,060	0,012	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O, daneben ein wenig Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O
40	6	0,066	0,055	0,023	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 12H ₂ O
50	6	0,125	0,042	0,066	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O als Hexaeder u. Ikositetraeder
65	3	0,125	0,091	0,010	Al ₂ O ₃ · 3CaO · 6H ₂ O als Hexaeder und Rombdodekaeder
	6	0,072	0,038	0,023	
90	4	0,126	0,034	0,023	
90	5	0,043	0,043	0,059	Keine Kristallbildung

Stockholm, Geologische Landesanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1930.

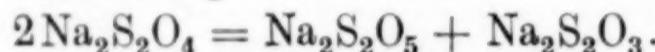
Über die Konstitution der hydroschwefligen Säure

Von O. VON DEINES und G. ELSTNER

Mit einer Figur im Text

Es ist bekannt, daß die Salze der hydroschwefligen Säure durch energische Reduktion von Bisulfatlösungen erhalten werden. Die charakteristischen Eigenschaften der Hydrosulfite stellte zuerst SCHÖNBEIN¹⁾ fest. Er fand zugleich, daß die freie hydroschweflige Säure nicht beständig ist. Die richtige Molekularformel $\text{Me}_2\text{S}_2\text{O}_4$ stellte BERNTHSEN²⁾ auf. Er widerlegte damit die bis dahin angenommene Wasserstoff enthaltende Formel $\text{Me}_2\text{HS}_2\text{O}_4$.

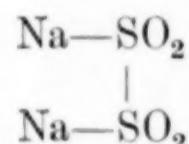
Die Zersetzung wäßriger Hydrosulfatlösungen untersuchte eingehend JUL. MEYER.³⁾ Er fand, daß die Zersetzung bimolekular verläuft nach der Gleichung:



Diese Reaktion wurde dann von K. und E. JELLINEK⁴⁾ physikalisch-chemisch untersucht, und ihr bimolekularer Charakter in wäßriger und in bisulfithaltiger Lösung bestätigt.

Über die Konstitution der Hydrosulfite bestehen verschiedene Ansichten.

Die von JUL. MEYER und C. ENGLER aufgestellte Formel⁵⁾



wurde widerlegt durch den Einwand, daß bei der Oxydation von Hydrosulfit kein Dithionat entsteht.

RASCHIG⁶⁾ stellte auf Grund der Darstellung der Hydrosulfite und als Analogie zu seinen Befunden bei den Sulfiten die Formel

¹⁾ SCHÖNBEIN, Verhandl. d. Basler Naturf.-Ges. II, 15 (Januar 1858).

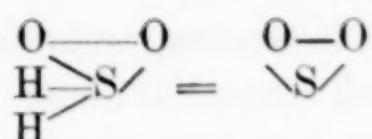
²⁾ BERNTHSEN, Ber. 13 (1830), 2277—2283; 14 (1881), 438; Lieb. Ann. 208 (1881), 142—182.

³⁾ JUL. MEYER, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 43—61.

⁴⁾ K. u. E. JELLINEK, Z. physik. Chem. 93 (1919), 325.

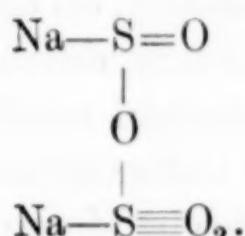
⁵⁾ JUL. MEYER, Z. anorg. Chem. 34 (1903), 61.

⁶⁾ RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien S. 287.



auf. Sie wird aber den Reaktionen der Hydrosulfite nicht gerecht, berücksichtigt z. B. nicht das Reduktionsvermögen.

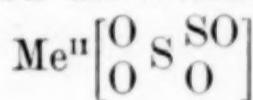
Allen Eigenschaften der Hydrosulfite am besten entspricht die von A. BINZ¹⁾ aufgestellte und von mehreren Autoren²⁾ gestützte Formel



In neuerer Zeit haben H. BASSETT und R. G. DURRANT³⁾ zur Erklärung der roten Farbe angesäuerte Hydrosulfitlösungen, die allgemein der freien hydroschwefligen Säure zugeschrieben wird, neben der BINZ'schen Formel $\text{HO} \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{SO} \cdot \text{OH}$ noch die Formel $(\text{HO})_2\text{S} : \text{SO}_2$ aufgestellt und nehmen an, daß beide Formen im Gleichgewicht nebeneinander existieren.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist eine Untersuchung zum Zwecke der Erweiterung der Vorstellung über die Konstitution der hydroschwefligen Säure. Sie gründet sich auf eine neu gefundene quantitative Zersetzung von Natriumhydrosulfit beim trockenen Erhitzen unter Luftabschluß und auf eine quantitativ untersuchte Zersetzung von Natriumhydrosulfid in 3 bis 6 normal salzsaurer Lösung.

Die Ergebnisse führen dazu, die Hydrosulfite als Komplexsalze im Sinne der WERNER'schen Theorie aufzufassen, so daß SO als Neutralteil an Sulfit in koordinativer Bindung angelagert ist. Den Hydrosulfiten wird die Formel



zugeschrieben.

Der trockene Zerfall des Natriumhydrosulfits beim Erhitzen

Es wurde gefunden, daß Hydrosulfite in der Hitze einen charakteristischen Zerfall erleiden.

¹⁾ A. BINZ, Ber. 37 (1904), 3549.

²⁾ BAZLEN, Ber. 38 (1905), 1067; REINKING, DEHNEL, LABHARDT, Ber. 38 (1905), 1069; BINZ, Ber. 42 (1909), 381—384.

³⁾ BASSETT u. DURRANT, Journ. chem. Soc. 1927, S. 1407—1412.

Erhitzt man nämlich trockenes, wasserfreies Natriumhydrosulfit, so erfährt es plötzlich bei etwa 190° eine Veränderung, bei der in kaum meßbarer Zeit unter gleichzeitiger, aber nur kurz andauernder Gelbfärbung große Mengen Schwefeldioxyd entwickelt werden, die sich durch die Salzmasse hindurchdrücken und wie aus kleinen Kratern aus ihr entweichen. Es zeigt sich, daß eine exotherme Zerfallsreaktion vorliegt, die immer schnell in wenigen Minuten von selbst zu Ende läuft, unabhängig davon, ob das Salz weiter erhitzt wird oder nicht. Das Ende der Reaktion ist durch Aufhören der Gasentwicklung gekennzeichnet. Der Rückstand entfärbt Indigo nicht mehr.

Bei den quantitativen Untersuchungen im Stickstoffstrom wurde gefunden, daß immer die gleiche Menge Schwefeldioxyd und zwar aus 2 Molen Natriumhydrosulfid fast 1 Mol SO₂ entwickelt wurde, daß der Rückstand im wesentlichen aus Sulfit und Thiosulfat bestand, und für 2 Mole Natriumhydrosulfit ein Zerfall nach der Gleichung



stattgefunden hatte.

Bei den Versuchen hatte eine geringe Menge Schwefeldioxyd trotz der kurzen Versuchsdauer unter dem Einfluß der Reaktions temperatur mit den Zersetzungprodukten in sekundärer Reaktion weiter reagiert. Es waren dabei Sulfat, wenig Schwefel, Thiosulfat und bei einem Präparat — es wurden Hydrosulfite verschiedener Herkunft verwendet — Spuren von Trithionat entstanden, so daß durch die Sekundärreaktion das Reaktionsbild auf den ersten Blick etwas verweiseht wurde.

Die Hydrosulfite erleiden also bei trockenem Erhitzen plötzlich eine ähnliche Umsetzung, wie sie nach JUL. MEYER in wäßriger Lösung nach der Gleichung



langsam stattfindet.

Die Zerfallsreaktion, deren kinetische Untersuchung noch aussteht, verläuft exotherm, denn bei einem mit etwa 5 g Hydrosulfit vorgenommenen qualitativen Versuch stieg die Temperatur in der bei 190° reagierenden Salzmasse um etwa 100°.

Die quantitative Untersuchung der Wärmetonung, die mit einer BERTHELOT'schen Bombe vorgenommen wurde, zeigte, daß auf 1 Mol Natriumhydrosulfit rund 10350 Cal geliefert wurden.

Die Reaktionstemperaturen waren weder im Schwefeldioxydstrom, noch, wenn die Zersetzung im Hochvakuum vorgenommen wurde, wesentlich von den im Stickstoffstrom beobachteten verschiedenen.

Die Zersetzung der Hydrosulfite im trockenen System geht bei Temperaturen bis zu etwa 190° mit geringer Geschwindigkeit vor sich. Bei den Temperaturen, die sich bereits der von 190° nähern, ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch auch noch sehr gering, denn beim Erhitzen im Hochvakuum war vor der spontan eintrtenden Reaktion nur ein Schwefeldioxyddruck von wenigen Millimetern zu bemerken.

Bei der Reaktionstemperatur von 190° wird die Reaktionsgeschwindigkeit bei der trockenen Zersetzung der Hydrosulfite praktisch unendlich groß, so daß ein Zerfall vorliegt, der vergleichbar ist mit dem einer explosiven Substanz.

Versuchsteil

1. Verwendete Präparate

Die Versuche zur Untersuchung des Zerfallsorganges wurden mit zwei verschiedenen Natriumhydrosulfitpräparaten vorgenommen. Bei den ersten und meisten Versuchen wurde das käufliche Präparat der Firma KAHLBAUM verwendet und dann noch die Zersetzung eines reineren, aber erst später zur Verfügung stehenden, von der I. G. Farbenindustrie gelieferten Präparates untersucht.

Die Zusammensetzung der beiden Präparate ist in den Tabb. 1 und 2, S. 344 angegeben. Ihr Reinheitsgrad wurde durch Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat nach der Vorschrift von K. JELLINEK¹⁾ einmal, und zweitens auf Grund der Reduktion von ammoniakalischem Chlorsilber nach SEYEWITZ und BLOCH²⁾ ermittelt, und für das Kahlbaumpräparat als Mittelwert eine Reinheit von 87,5% und für das I. G.-Präparat eine Reinheit von 95% gefunden.

Als Verunreinigungen lagen in beiden Präparaten im wesentlichen Sulfat, Sulfit und Natriumchlorid vor; Thiosulfat wurde als Verunreinigung nicht festgestellt.

Der Gesamtschwefelgehalt wurde nach der Oxydation mit Bromwasser und konzentrierter Salpetersäure als Barium sulfat bestimmt und so für das Kahlbaumpräparat ein Gesamtschwefel von 1,89 Molen

¹⁾ K. JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 6.

²⁾ SEYEWITZ u. BLOCH, Bull. soc. chim. Paris (3) 35 (1906), 293—297.

Schwefel auf ein Molekulargewicht Hydrosulfit und für das I. G.-Hydrosulfit ein Gesamtschwefelgehalt von 2,03 Molen Schwefel pro Molekulargewicht gefunden.

Das als Verunreinigung vorliegende Sulfat wurde bei beiden Präparaten in der Weise bestimmt, daß eine bestimmte Menge Hydrosulfit durch Kochen mit verdünnter Salzsäure zersetzt, unter Luftabschluß alles Schwefeldioxyd abgeblasen und dann das Sulfat als Bariumsulfat bestimmt wurde.¹⁾ Es wurden für das Kahlbaumpräparat 0,05 und für das I. G.-Präparat 0,02 Mole Sulfat auf ein Molekulargewicht Substanz gefunden.

Für das Kahlbaumpräparat betrug der Gesamtoxydationstiter bei der Oxydation mit Jod für ein Molekulargewicht 5,34 Äquivalente Jod bzw. 2,67 Sauerstoffe. Demzufolge blieben für die Jodoxydation der Verunreinigungen $5,34 - (6 \times 0,875) = 0,09$ Äquivalente Jod, bzw. 0,045 Sauerstoff übrig. Da die Gesamtsulfatbestimmung nach der Jodoxydation ergab, daß nur Sulfit als jodverbrauchende Verunreinigung vorlag, waren 0,05 Mole Sulfit vorhanden.

Der Natriumchloridgehalt wurde aus der Bestimmung der Chlorionen als Chlorsilber ermittelt, das durch Fällung mit Silbernitrat aus der mit Salpetersäure zersetzen und vom Schwefel und Schwefeldioxyd befreiten Lösung einer bestimmten Menge Hydrosulfit erhalten wurde. Danach lagen im Kahlbaumpräparat 0,13% und in dem I. G.-Präparat 0,10% Natriumchlorid als Verunreinigung vor.

Bei dem reinerem I. G.-Präparat konnte das Sulfit als Rest bestimmt werden. Sein Wert betrug nach der Tabelle 2,3%. Diesen entsprachen 0,05 Mole Natriumsulfit auf 1 Molekulargewicht Hydrosulfit.

Tabelle 1
Zusammensetzung d. Kahlbaum-Präp.

Substanz	Mol./Molgew.	%
Gesamt-S.	1,89	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,88	87,5
Na_2SO_4	0,05	4,1
Na_2SO_3	0,05	3,3
NaCl	—	0,1
Rest ²⁾	—	5,0

Tabelle 2
Zusammensetzung des I. G.-Präp.

Substanz	Mol./Molgew.	%
Gesamt-S.	2,03	—
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	0,95	95,0
Na_2SO_4	0,02	1,6
Na_2SO_3	0,05	3,3
NaCl	—	0,1

¹⁾ Nach JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 6.

²⁾ Der nach der Tabelle 1 bei dem Kahlbaumpräparat übrigbleibende Rest von 5% bestand aus Kristallwasser und Verunreinigungen, die keinen Schwefel enthielten und auch kein Jod verbrauchten.

Die Zersetzung der beiden Präparate wurde im Stickstoffstrom untersucht, und zwar wurde in den meisten Fällen besonders gereinigter Stickstoff der Firma OSRAM verwendet oder sonst der gewöhnliche Bombenstickstoff zur Entfernung des letzten Sauerstoffes über geheizte Kupferspiralen geleitet.

Innerhalb der Zersetzungstemperaturen zeigten die beiden Präparate nur geringe Unterschiede. Bei dem Kahlbaumpräparat setzte die Reaktion meistens bei etwa 180° und bei dem von der I. G. gelieferten Präparat bei etwa 195° mit Schwankungen bis etwa 5° ein.

2. Beschreibung der Versuche

Die quantitativen Versuche wurden mit etwa 10 g Ausgangsstanz in Hartglas-Rundkolben von 200 cm^3 Inhalt vorgenommen. Durch einen doppelt durchbohrten Korken führte ein Gaseinleitungsrohr bis fast zur Oberfläche der Salzmasse. Durch ein Gasableitungsrohr wurden die flüchtigen Produkte in Absorptionsflaschen, bei einigen Versuchen in Jodlösung mit Thiosulfatvorlage, bei den meisten Versuchen in Natronlauge, geleitet.

Vor dem Erhitzen wurde durch Stickstoff alle Luft aus der Apparatur verdrängt und dann der Kolben in einem ganz schwachen Stickstoffstrom im Ölbad auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Die Entwicklung der schwefeligen Säure setzte jedesmal ganz plötzlich ein und war an der schnellen Folge der Gasblasen in den Vorlagen gut erkennbar. Die Salzmasse im Kolben wurde durch das entweichende Gas etwas aufgewirbelt. Das Ende der schnell verlaufenden Reaktionen war gut festzustellen, denn einmal hörte die Gasentwicklung ebenso plötzlich wie sie einsetzte, auch wieder auf, und gleichzeitig stieg infolgedessen im Einleitungsrohr die Vorlageflüssigkeit vorübergehend etwas zurück. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde der durchgehende Stickstoffstrom zur Entfernung der schwefeligen Säure etwas verstärkt und durch Fortnehmen des Ölades das Reaktionsgefäß schnell abgekühlt, um sekundäre Umsetzungen der Reaktionsprodukte unter dem Einfluß der Hitze analog den von F. FOERSTER und G. HAMPRECHT¹⁾ beim Erhitzen von Pyrosulfiten beobachteten, so weit wie möglich zu vermeiden.

¹⁾ F. FOERSTER u. G. HAMPRECHT, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 277.

3. Bestimmung der Zersetzungprodukte

a) Qualitativ:

Die beiden untersuchten Natriumhydrosulfit-Präparate lieferten bei der Zersetzung durch trockenes Erhitzen in der Hauptsache Schwefeldioxyd, Natriumsulfit und Natriumthiosulfat.

Als sekundäre Reaktionsprodukte wurden bei dem I. G.-Präparat Natriumthiosulfat und Natriumsulfat gefunden. Daneben traten Spuren von elementarem Schwefel auf, die aber beim Lösen des natriumsulfithaltigen Rückstandes sehr schnell unter Thiosulfatbildung verschwanden und höchstens bei der Beurteilung der Werte für Sulfit und Thiosulfat entsprechend zu berücksichtigen waren.

Bei dem Präparat von KAHLBAUM wurden neben Thiosulfat und Sulfat mehr elementarer Schwefel und Spuren von Trithionat als Sekundärprodukte gefunden. Es wurde festgestellt, daß die Mengen des elementaren Schwefels von Feuchtigkeit und somit auch vom Kristallwassergehalt des verunreinigenden Natriumsulfates abhängig waren.

Die Lösungen der Rückstände reagierten auf Grund des Natriumsulfitgehaltes schwach alkalisch.

b) Quantitativ:

Analysenmethoden:

Das bei der Zersetzung entstandene Schwefeldioxyd wurde jodometrisch bestimmt.

Zur Kontrolle, daß nur Schwefeldioxyd als jodverbrauchende Substanz in die Vorlagen überging, wurde bei einem Versuch das entweichende Gas in Jodlösung geleitet und neben dem Jodverbrauch auch die entstandene Schwefelsäure als BaSO_4 ermittelt und entsprechende Übereinstimmung gefunden.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Rückstandes wurde im wesentlichen nach der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH¹⁾ ausgeführt. Danach wurde, da Sulfid nicht vorlag, durch den Gesamtjodverbrauch die Summe des Jodverbrauches für Sulfit und Thiosulfat bestimmt, Thiosulfat aus dem Jodverbrauch bei Gegenwart von Formaldehyd, der das Sulfit der Oxydation durch Jod entzieht, erhalten und Sulfit dann berechnet.

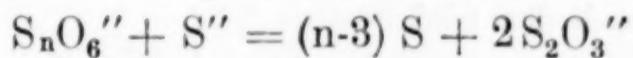
Das Sulfat wurde nach der besagten Methode durch tropfenweisen Zusatz von $\frac{1}{10}$ molarer Bariumchloridlösung aus der kalten, schwach essigsauren Lösung des Rückstandes gefällt, nachdem vor-

¹⁾ KURTENACKER u. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 177.

her alles Sulfition an Formaldehyd gebunden und alles Thiosulfat durch Jod aufoxidiert worden war. Der Bariumsulfatniederschlag wurde nach 2 Stunden abfiltriert.

Da die Sulfatbestimmungen bei den einzelnen Analysen des Rückstandes verhältnismäßig die größten Schwankungen ergaben, wurde, um die bei der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH störende Wirkung des Trithionates auszuschalten, noch nach anderen Bestimmungsmethoden gesucht. Die Benzidinmethode war wegen der Gegenwart von Thiosulfat nicht anwendbar. Es wurde daher bei einigen Versuchen so verfahren, daß der Gesamt-Bariumniederschlag aus neutraler Lösung, der Sulfat, Sulfit und Thiosulfat enthielt, mit starker Salzsäure gekocht wurde. Dabei zersetzte sich alles Thiosulfat und Sulfit, der ausgefallene und mit Bariumsulfat abfiltrierte Schwefel verbrannte dann beim Glühen. Die Werte dieser Methode stehen mit den nach KURTENACKER und GOLDBACH gefundenen in hinreichender Übereinstimmung. Außerdem wurde bei einem Versuch das Sulfat als Strontiumsulfat ermittelt. Dabei störte das Thiosulfat nicht, da Strontiumthiosulfat leicht löslich ist. Aus neutraler Lösung wurde mit überschüssigem Strontiumchlorid das Sulfat und ein Teil des Sulfits gefällt, und durch Digerieren des Niederschlages mit wenig heißer verdünnter Salzsäure das Sulfit aus ihm entfernt, das Sulfat dann filtriert, ausgewaschen, gegläht und gewogen. Auch das Resultat dieser Bestimmung stimmte gut mit den obigen überein.

Das im Kahlbaumpräparat entstandene Trithionat wurde ebenfalls nach der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH bestimmt. Die Bestimmung gründet sich auf die Umsetzung, die Polythionate bei der Einwirkung von Sulfid entsprechend der Gleichung



erleiden. Die Ermittlung des dabei neu entstehenden Thiosulfates ergibt die Menge Polythionat.

Zur Kontrolle für den Trithionatwert und zugleich auch für den Wert des Thiosulfates und des Sulfates wurden noch für das Kahlbaumpräparat, für das ja allein die Bestimmung des Trithionates in Frage kam, Analysen nach der auf S. 349 angegebenen Methode von FELD und SANDER¹⁾ vorgenommen.²⁾

¹⁾ FELD u. SANDER, Z. angew. Chem. **24** (1911), 293; **29** (1916), 11.

²⁾ Die Analysen konnten keinen Aufschluß darüber geben, ob das Trithionat ursprünglich als solches in der trockenen Substanz vorgelegen hat,

Der elementare Schwefel, der nur bei dem Kahlbaumpräparat zu berücksichtigen war, konnte nicht nach der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH analysiert werden, da er zum größten Teil aus der Salzmasse herausdestilliert war und sich am Kolbenhals niedergeschlagen hatte. Er konnte nur als Restschwefel bestimmt werden.

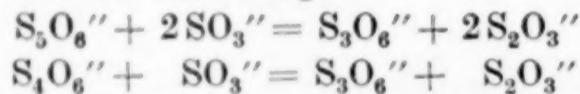
Quantitative Bestimmung der Zersetzungprodukte

Da bei der Ermittlung der entstandenen Zersetzungprodukte zunächst überhaupt nicht einmal feststand, ob es sich bei der Reaktion um einen stets reproduzierbaren Zerfall, bei dem immer etwa dieselben Mengen Zerfallsprodukte entstanden, handelte, mußte festgestellt werden, wieviel von den einzelnen Zerfallsprodukten pro Molekulargewicht Ausgangssubstanz entstand, und wie groß der jeweils erhaltene Rückstand mengenmäßig war. Erst dann war es möglich, eine Reaktionsgleichung aufzustellen.

Analysen des Rückstandes beim Kahlbaumpräparat

Zur Bestimmung des Rückstandes wurde der im Reaktionskolben verbliebene Teil vorsichtig herausgeschüttet, gewogen und sein Jodverbrauch festgestellt. Zur Bestimmung des geringen noch im Kolben haftenden Restes wurde dieser dann mit einer bestimmten Menge einer bekannten Jodlösung ausgespült und aus dem Jodverbrauch die Rückstandsmenge ermittelt, die noch zu der durch Wägung erhaltenen zu addieren war. Es zeigte sich, daß einmal 86,0% und einmal 86,2% Rückstand entstanden waren. Demzufolge konnten die Analysenergebnisse, die zunächst für ein Gramm Rück-

oder ob es sekundär durch Abbau von Pentathionat oder Tetrathionat durch das gegenwärtige Sulfit nach den Gleichungen



entstanden ist. Die Frage hätte durch die Bestimmung der Ergebnisse des Jodverbrauches geklärt werden können, wenn man einmal die trockene Substanz und zweitens die Lösung des Rückstandes in überschüssiges Jod gegeben hätte. Dann hätte bei Gegenwart von Penta- und Tetrathionat im ersten Falle ein höherer Jodverbrauch gefunden werden müssen als bei der Titration der Lösung, da in ihr auf Grund der obigen Gleichungen an Stelle von Sulfit Thiosulfat mit dem halben Jodverbrauch getreten wäre. Bei den geringen Mengen des in Frage kommenden Polythionates lagen die zu erwartenden Unterschiede aber innerhalb der Schwankungen der Ergebnisse.

Von dem gefundenen Trithionat wird angenommen, daß es direkt, d. h. nicht über höhere Polythionate entstanden ist.

stand festgestellt wurden, durch Multiplikation mit 0,861 als Faktor auf 1 g Ausgangssubstanz umgerechnet werden. Die Bestimmung der Einzelbestandteile des Rückstandes ergab folgende Resultate:

Der Gesamtoxydationstiter bei 8 verschiedenen Bestimmungen ergab im Mittel 1,006 Äquivalente Jod auf den Rückstand von einem Molekulargewicht Natriumhydrosulfit. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Äquivalentes Gesamtjod pro Molekulargewicht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$								Mittel
0,999	1,010	0,981	1,016	0,980	1,017	1,036	1,009	1,006

Bei Gegenwart von Formaldehyd wurde, auf Grund der in Tabelle 4 wiedergegebenen Analysenresultate, im Mittel ein Jodverbrauch von 0,467 Äquivalenten Jod pro Molekulargewicht Hydrosulfit gefunden.

Tabelle 4

Äquivalentes Jod pro Molekulargewicht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bei Gegenwart von Formaldehyd				
0,423	0,429	0,502	0,515	im Mittel 0,467

Die beiden Jodtitrationen ergaben, daß in dem Rückstand von einem Molekulargewicht 0,47 Mole Thiosulfat und 0,27 Mole Sulfit entstanden waren.

Eine Titration des Rückstandes mit Salzsäure und Methylorange als Indikator ergab bei einem Salzsäureverbrauch von 0,253 Äquivalenten, bezogen auf den Rückstand von einem Molekulargewicht, daß aller Sulfitschwefel als Na_2SO_3 und nicht als Pyrosulfit vorlag.

Die im Rückstand befindliche Sulfatmenge betrug im Mittel 0,21 Mole Sulfat pro Molekulargewicht Hydrosulfit. Die einzelnen Sulfatbestimmungen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5

Mole Na_2SO_4 pro Molekulargewicht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$							Mittel
1	2	3	4	5	6	7	
0,198	0,203	0,191	0,203	0,242	0,204	0,227	0,208

Die beiden ersten Werte dieser Tabelle wurden nach der Vorschrift von KURTENACKER und GOLDBACH erhalten, die Werte 4, 5 und 6 wurden als Bariumsulfat bestimmt¹⁾ und der letzte als Strontiumsulfat erhalten.

¹⁾ S. Seite 346.

Die Bestimmung der geringen Mengen des bei der Zersetzung herausdestillierten, elementaren Schwefels, der im Kolbenhals saß, ergab maximal 0,06 Mol Schwefel pro Molekulargewicht Hydro-sulfit. Das Resultat wurde gefunden als Differenz des Gesamt-schwefelgehaltes des Rückstandes, der nach Aufoxidation mit rauchender Salpetersäure als Bariumsulfat ermittelt wurde, und der Summe der Schwefelgehalte der einzelnen Bestandteile.

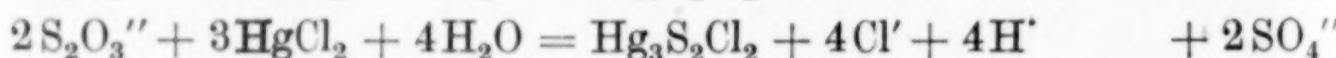
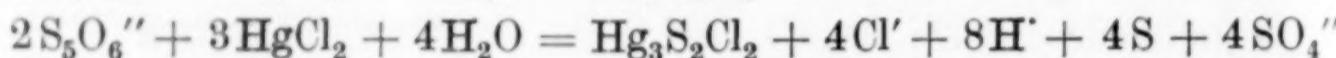
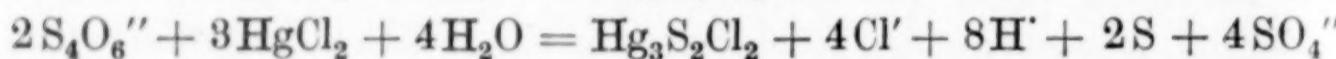
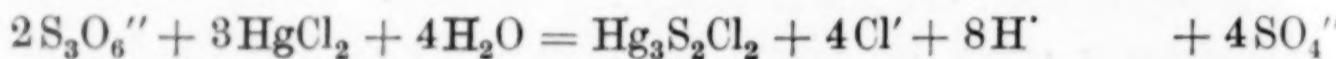
Die Untersuchung des Rückstandes des zunächst zur Verfügung stehenden Kahlbaumpräparates ergab einen Trithionatgehalt, der sich auf 0,02 Mole auf 1 Molekulargewicht Ausgangssubstanz berechnete. Die Resultate der Trithionatbestimmung sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Mole $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$ pro Molekulargewicht $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

0,035	0,020	0,013	im Mittel: 0,022
-------	-------	-------	------------------

Der erste Wert wurde nach der Vorschrift von KURTENACKER und GOLDBACH erhalten, und die beiden letzten wurden nach der Umsetzung mit Mercurichlorid nach der Methode von FELD und SANDER ermittelt. Nach dieser Methode entstehen beim Erwärmen mit HgCl_2 aus je 1 Mol Polythionat 4 Äquivalente Säure und $2\text{SO}_4^{''}$ und aus 1 Thiosulfat 2 Äquivalente Säure und $1\text{SO}_4^{''}$ nach den Gleichungen:



Es wurde bei einem Versuch das auf diese Weise gebildete Sulfat-ion als Bariumsulfat bestimmt und bei einem anderen Versuch die entstandene Säure mit 1/10 n-Lauge titriert. Das Sulfatresultat war abhängig von der Summe von Sulfat-, Polythionat- und Thiosulfat-gehalt des Rückstandes, das Säureresultat nur von der Summe von Polythionatgehalt und Thiosulfatgehalt. Für den Sulfatwert wurden 0,714 Mol gefunden; das bedeutet, daß bei Berücksichtigung des ursprünglich vorgelegenen Sulfates (vgl. Tabelle 5) $0,714 - 0,208 = 0,506$ Mole Schwefelsäure aus Polythionat und Thiosulfat entstanden waren. Bei Berücksichtigung des nach Tabelle 2 gefundenen Thiosulfatgehaltes blieben $0,506 - 0,467 = 0,039$ Mole Schwefelsäure, die aus 0,02 Molen Trithionat entstanden sein mußten.

Die Bestimmung der bei dem Umsatz mit $HgCl_2$ gebildeten Säure wurde durch Titration mit 1/10 n-Kalilauge bei Gegenwart von Methylorange vorgenommen und für den Rückstand von einem Molekulargewicht ein Verbrauch von 0,732 Äquivalenten Alkali festgestellt. Bei Berücksichtigung des vorliegenden Na_2SO_3 -Titers kam also auf ein Molekulargewicht Ausgangssubstanz ein Säuretiter von $0,732 + 0,253 = 0,985$ Äquivalenten. Da 0,934 Äquivalente auf die vorliegenden 0,467 Mole Thiosulfat zurückzuführen waren, blieben noch 0,051 Äquivalente übrig, denen 0,013 Mole Trithionat entsprochen haben mußten.

Die Bestimmungen der entwickelten Schwefeldioxydmengen ergaben, daß aus einem Molekulargewicht Kahlbaumhydrosulfit 0,34 Mol SO_2 entstanden waren. Die Jodtitrationen einer größeren Reihe von Versuchen zeigten, wie aus Tabelle 7 zu ersehen ist, keine erheblichen Unterschiede.

Tabelle 7

Jodverbrauch der Vorlage in Äquivalent Jod pro Molekulargewicht Hydrosulfit

1	2	3	4	5	
0,682	0,685	0,679	0,643	0,674	im Mittel 0,674

Bei dem Versuch 5 ergab die Bestimmung der nach der Jodoxydation entstandenen Schwefelsäure als $BaSO_4$, daß 0,336 Mole Schwefelsäure entstanden waren.¹⁾

¹⁾ Schon vor dem Eintritt der plötzlichen Gasentwicklung und während des ganzen Versuches wurde das Entweichen minimaler Mengen eines Gases von penetrantem, mercaptaähnlichem, aber sehr scharf ätzendem Geruch, ähnlich dem, wie er bei angesäuerten Thiosulfatlösungen ganz schwach wahrzunehmen ist, festgestellt. Dieser Geruch trat bei dem Präparat der Firma KAHLBAUM stark, dagegen bei dem besseren I. G.-Präparat nur ganz minimal auf.

Am Anfang der Arbeiten glaubten wir, daß dieses übelriechende Gas als neue Schwefelsauerstoffverbindung anzusehen und herauszudestillieren sei.

Es wurden zahlreiche Versuche im Hochvakuum vorgenommen, bei denen die gasförmigen Produkte ausgefroren wurden. Durch Aufnahme der Dampfdruckkurve des gasförmigen Destillates wurden aber keine Unterschiede gegen die Dampfdruckkurve des reinen Schwefeldioxyds gefunden, und Molekulargewichtsbestimmungen des Destillates ergaben auch nur Schwefeldioxyd. Schwefelabsatz wurde nicht beobachtet. Bei einigen Versuchen war das ausgefrorene Destillat allerdings schwach gelb gefärbt; die Analyse ergab Schwefeldioxyd und Spuren von Schwefel.

Es zeigte sich, daß das übelriechende Gas weder von Wasser, noch von Jodlösung und Natronlauge wesentlich absorbiert wurde.

Die Nebeneinanderstellung der Analysenresultate für das Kahlbaumpräparat ergab also, daß durch die beim Erhitzen des trockenen Präparates spontan eintretende und von selbst zu Ende laufende Zersetzung für ein Molekulargewicht Ausgangssubstanz ein Zerfall in die in Tabelle 8 angegebenen Produkte stattgefunden hatte.

Tabelle 8
Zerfallsprodukte des Kahlbaumpräparates in Molen pro Molekulargewicht

SO_2	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_6$	S	S-Summe
0,34	0,27	0,47	0,21	0,02	0,06	1,87

Nachdem auf diese Art festgestellt worden war, daß eine Zerfallsreaktion mit feststehenden, reproduzierbaren Mengen Zerfallsprodukten vorlag, wurde das 95%ige Natriumhydrosulfitpräparat der I. G. in vollständigem Analysengang untersucht.

Die Resultate zeigt Tabelle 9 an. Bei den Versuchen 1 und 2 wurden die Mengen der entwickelten Schwefeldioxydes und der Gesamtschwefelgehalt des Rückstandes festgestellt. Bei Versuch 3 wurden die einzelnen Zersetzungsprodukte nach KURTENACKER und GOLDBACH ermittelt und der Gesamtschwefelgehalt der Lösung des Rückstandes bestimmt.

Tabelle 9
Zerfallsprodukte des I. G.-Präparates in Molen pro Molekulargewicht

Nr.	SO_2	Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_4	S	S-Summe
1	0,38		1,60 S			1,98
2	0,41		1,56 S			1,97
3	0,39	0,29	0,57	0,18	Spuren	2,01
			1,62			

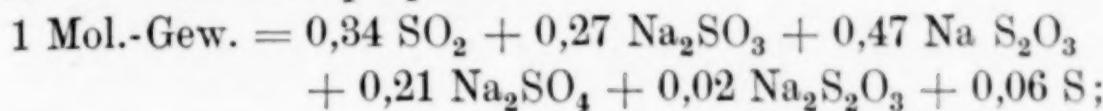
Zur Bestimmung seiner Menge wurde ein Versuch im CO_2 -Strom vorgenommen, bei dem alles entweichende Gas in einem Azotometer über Kalilauge aufgefangen wurde. Dabei wurde SO_2 und CO_2 absorbiert. Ein Gasrest nahm bei 16,1499 g Ausgangssubstanz 9 cm³ ein, was bei einem Molekulargewicht Hydrosulfit nur rund $\frac{3}{100}$ Molen Gas entsprochen hätte. Am folgenden Tag war das Volumen auf den dritten Teil gesunken, das Gas hatte also doch anscheinend mit der Kalilauge langsam reagiert. Dabei war auffällig, daß das Absperrquecksilber des Azotometers eine geringe Sulfidschicht zeigte, während sonst in den Vorlagen Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen wurde.

Der beschriebene üble Geruch wird Spuren von Persulfiden und eventuell Estern von Thioalkoholen zugeschrieben.

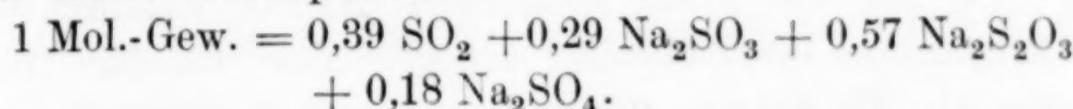
4. Ergebnisse

Beim trockenen Erhitzen hatte also nach den obigen Befunden für ein Molekulargewicht Kahlbaumhydrosulfit und für ein Molekulargewicht I. G.-Hydrosulfit eine Umwandlung nach den folgenden Gleichungen stattgefunden:

Für das Kahlbaumpräparat:

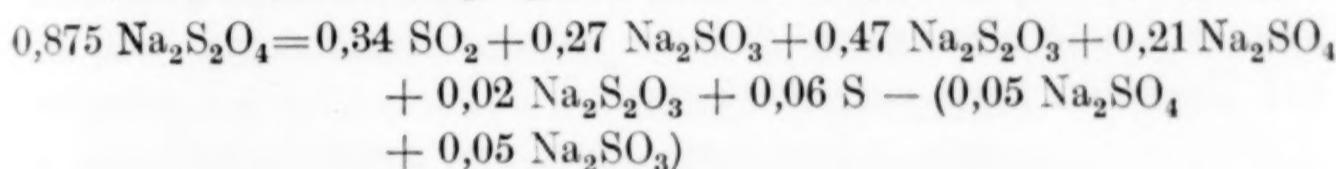


für das I. G.-Präparat:

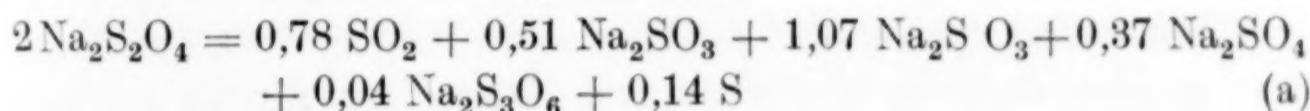


Wenn man diese Gleichungen bei Berücksichtigung der Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien auf molare Verhältnisse für 100%iges Natriumhydrosulfit umrechnet, ergeben sich folgende Ableitungen:

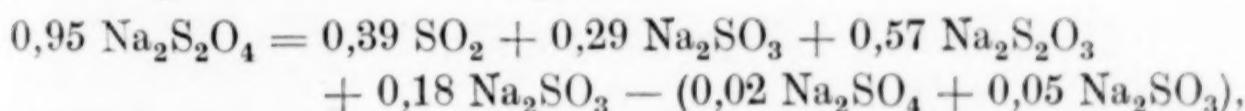
Für das Kahlbaumpräparat unter Abzug der Verunreinigungen:



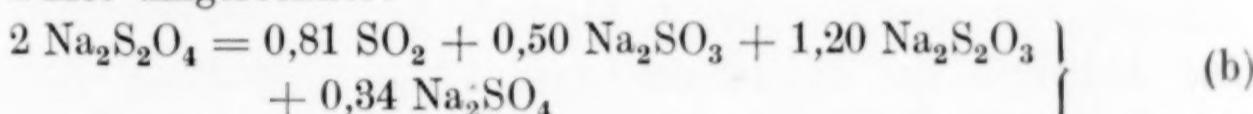
und demnach auf 2 Mol umgerechnet:



und analog für das I. G.-Präparat:

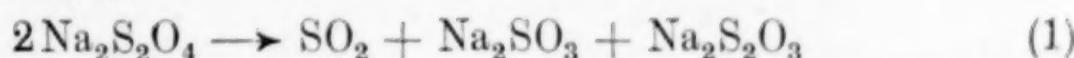


auf 2 Mol umgerechnet:



Die beiden auf 2 Mol umgerechneten Endgleichungen geben ohne weiteres noch ein klares Bild über die Grundreaktion, die bei dem Zerfall des Natriumhydrosulfits primär stattgefunden hat.

Geht man zunächst von der Annahme aus, daß 2 Mole $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nach der Gleichung



1 Mol Thiosulfat, 1 Mol Sulfit und 1 Mol Schwefeldioxyd liefert haben, so muß man in Betracht ziehen, daß in dem System Sekundärreaktionen stattgefunden haben.

Über die Art der Sekundärreaktion gibt die Betrachtung der beiden Gleichungen (a) und (b) im Vergleich mit der Gleichung (1) insofern Aufschluß, als sie zeigt, daß bei beiden Präparaten Schwefeldioxyd und Sulfit zu wenig gefunden wurden und Sulfat, Thiosulfat und Schwefel zu viel entstanden waren.

Das bedeutet, daß die Sekundärreaktionen auf der Wechselwirkung von SO_2 und Sulfit beruhten, und daß bei ihrer Reaktion miteinander Sulfat, Thiosulfat und Schwefel entstanden waren.

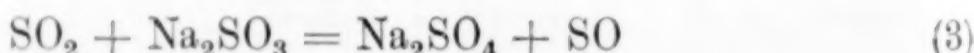
Die molaren Anteile des fehlenden SO_2 und des fehlenden Na_2SO_3 und die des zuviel gefundenen Na_2SO_4 stimmen bei den beiden Präparaten etwa überein, dagegen nicht die für Thiosulfat und Schwefel. Es müssen demnach mehrere Reaktionen zwischen Na_2SO_3 und SO_2 stattgefunden haben.

Nach den Befunden von FOERSTER und HAMPRECHT¹⁾ entstehen beim Erhitzen von Sulfit im Schwefeldioxydstrom Sulfat und Thiosulfat, nach Untersuchungen von E. DIVERS²⁾ und eigenen Befunden Sulfat, Thiosulfat und Schwefel, wobei der Schwefel auch nach FOERSTER und HAMPRECHT bei der weiteren Einwirkung von SO_2 auf Thiosulfat nach der Gleichung

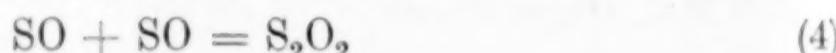


entstehen muß.

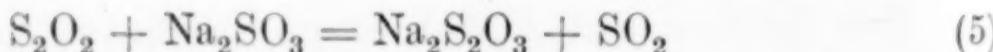
Wir stellen uns vor, daß die Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3 analog nach den von FOERSTER und HAMPRECHT für die trockenen Pyrosulfide aufgestellten Gleichungen



verläuft unter Bildung des hypothetischen SO , daß 2SO dann nach



das Anhydrid der Thioschwefelsäure bilden, und dieses nach der Gleichung



unter Thiosulfatbildung aus weiterem Sulfit die schweflige Säure verdrängt, da Thioschwefelsäure stärker als schweflige Säure ist. Eine nur zu Thiosulfat und zu Sulfat führende Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3 ist demnach in der Summe durch die Gleichung

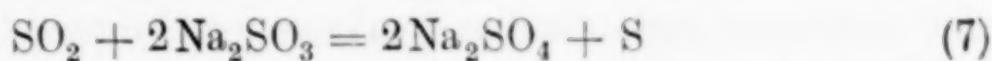


wiederzugeben.

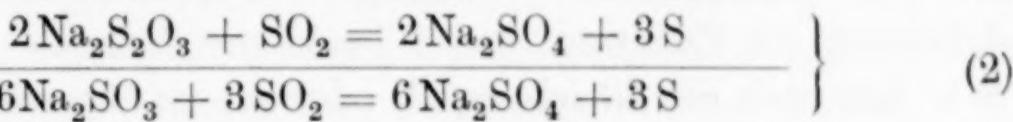
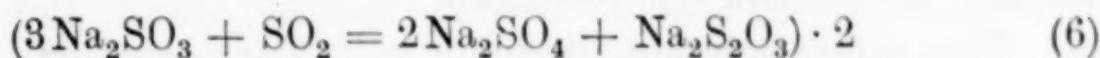
¹⁾ FOERSTER u. HAMPRECHT, I. c.

²⁾ E. DIVERS, Journ. chem. Soc. 47 (1885), 209.

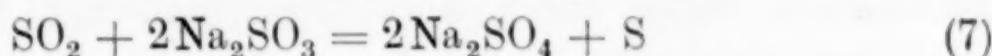
Eine Wechselwirkung von SO_2 und Na_2SO_3 , die zu Sulfat und Schwefel führt, kann einmal direkt nach



und außerdem indirekt nach Gleichung (6) und (2)

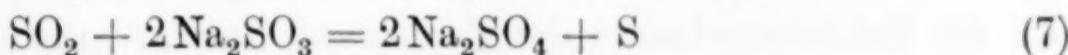
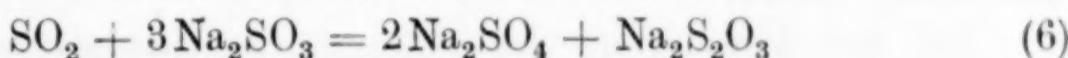


in der Summe also wieder nach der Gleichung



zu diesen Produkten führen.

Es sind also die Gleichungen (6) und (7)



die als Sekundärreaktionen zu berücksichtigen sind.

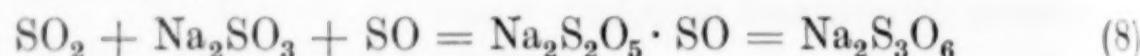
Was den Umfang anbelangt, in dem die Sekundärreaktionen stattgefunden haben, geben die Analysen Aufschluß.

Die Betrachtung der Ergebnisse der Zersetzung nach den Analysengleichungen (a) und (b) zeigt, daß bei den beiden untersuchten Präparaten rund 20% SO_2 und 50% Na_2SO_3 in sekundärer Reaktion verbraucht wurden. Danach hat die Wechselwirkung von SO_2 und Sulfit in beträchtlichem Maße stattgefunden, als nach den Befunden von FOERSTER und HAMPRECHT und eigenen Versuchen zu erwarten gewesen wäre. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, da sämtliche Reaktionsteilnehmer sich in statu nascendi befanden und die aus der Zerfallsreaktion gelieferte Wärme die Sekundärreaktionen begünstigte.

Die Betrachtung der Gleichung (a) zeigt, daß für das I. G.-Präparat fast nur Gleichung (6) als Sekundärreaktion in Betracht gezogen zu werden braucht. Bei dem Kahlbaumpräparat wurde weniger Thiosulfat und mehr elementarer Schwefel als bei dem I. G.-Präparat erhalten. Neben der sekundären Reaktion nach Gleichung (6) hat also noch die nach Gleichung (7) in beträchtlichem Maße stattgefunden. Wir führen dies darauf zurück, daß in seinen Verunreinigungen geringe Mengen von Wasser vorlagen, das bei der Reaktionstemperatur als Feuchtigkeit auftrat. Außerdem kann es für die Sekundärreaktionen von Bedeutung gewesen sein, daß die Versuche mit dem Kahlbaumpräparat mit etwa der doppelten

Menge Substanz wie beim I. G.-Hydrosulfit vorgenommen und Sekundärreaktionen begünstigt wurden, weil die Temperatur bei der exotherm verlaufenden Reaktion im Innern der Salzmasse von Einfluß ist, und der Temperaturausgleich nicht so schnell wie in dünner Salzsicht erfolgen kann.

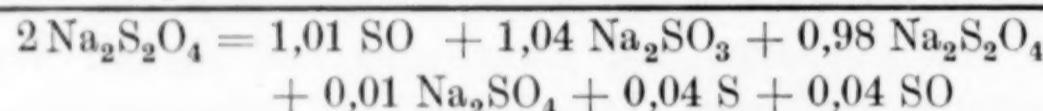
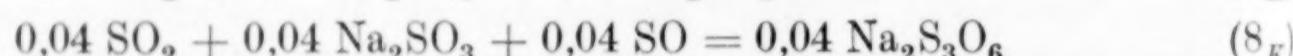
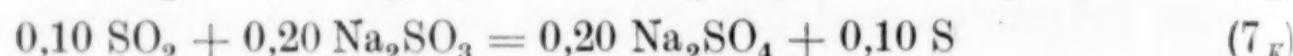
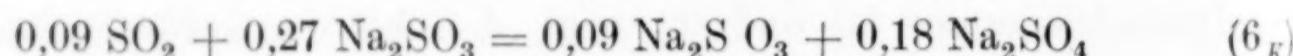
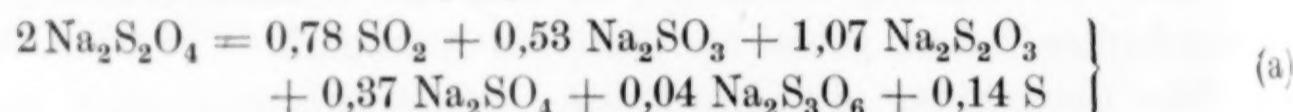
Die untergeordnete Bildung von Trithionat ist in Übereinstimmung mit FOERSTER und HAMPRECHT dadurch verständlich, daß SO, das nach der Gleichung (3) oder wie im theoretischen Teil näher ausgeführt wird, direkt aus Hydrosulfit entstanden ist, in ganz untergeordnetem Maße durch Zusammenschluß mit Na_2SO_3 und SO_2 nach der Gleichung



Trithionat bildet.

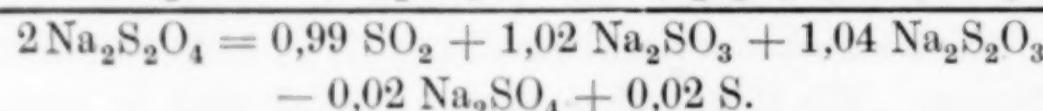
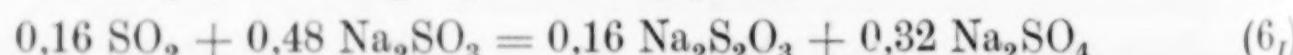
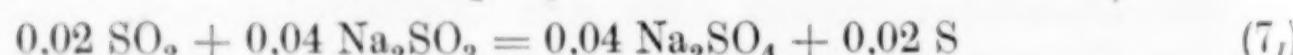
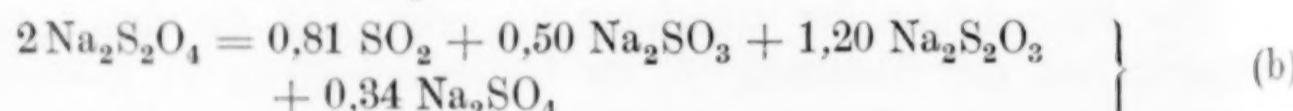
Bei der Anwendung der Sekundärreaktionen (6), (7) und (8) auf die Zahlenergebnisse der Zersetzung kommt man für die beiden Präparate auf folgende Ableitungen:

Für das Kahlbaumpräparat:



bzw. nach Elimination von SO auf Grund der Gleichung (4) statt 0,98 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1,00 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Für das I. G.-Präparat:



Das bedeutet die Bestätigung der Annahme des Zerfalles von Natriumhydrosulfit nach:



Die Zersetzung von konzentrierten Natriumhydrosulfit-Lösungen mit konzentrierter Salzsäure

In einer Arbeit über die Zersetzung von Thiosulfat mit Salzsäure hat O. v. DEINES¹⁾ mitgeteilt, daß beim Versetzen gesättigter Thiosulfatlösungen mit starker Salzsäure Persulfid gebildet wird, und hat das gleiche auch für konzentrierte Hydrosulfitlösungen festgestellt. Er führte in beiden Fällen die Entstehung des Persulfides auf die Umsetzung von SO mit entstehenden Zwischenprodukten zurück.

In einer Reihe qualitativer Versuche wurde für das Hydrosulfit die Abhängigkeit der Persulfidbildung von der Temperatur und der Säurekonzentration festgestellt. Außerdem wurden die Zusammensetzung des Persulfides und die daneben auftretenden Zersetzungprodukte der hydroschwefligen Säure unter variierenden Bedingungen quantitativ bestimmt.

Versuchsteil

1. Qualitative Versuche

Beim Zusammengießen von gesättigter Natriumhydrosulfitlösungen mit konzentrierter Salzsäure entsteht, neben Schwefel und freiwerdendem Schwefeldioxyd, Persulfid. Orientierende Versuche ergaben, daß es gleichgültig ist, ob man dabei die Hydrosulfitlösung in Salzsäure gießt oder umgekehrt arbeitet. Außer mit Salzsäure ist Persulfid auch bei Anwendung anderer starker Säuren, z. B. mit Schwefelsäure und Salpetersäure, zu gewinnen.

Beim Versetzen von Hydrosulfitlösungen mit Säuren überhaupt ist die Bildung der Zersetzungprodukte stark von der Konzentration der verwendeten Säuren abhängig. Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration ist durch das Auftreten verschiedener Färbungen augenfällig.

Beim gelinden Ansäuern werden Hydrosulfitlösungen vorübergehend dunkelrot, dann gelb, und es fällt aus der klaren, gelben Lösung Schwefel aus. Dabei riechen die angesäuerten Hydrosulfitlösungen am Anfang nach Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd; nach einiger Zeit herrscht der Geruch des Schwefeldioxydes gegenüber dem nach Schwefelwasserstoff stark vor.

Beim Zusammengießen von gesättigten Hydrosulfitlösungen mit starker Salzsäure, z. B. mit überschüssiger 2 n-HCl, tritt zuerst ebenfalls die allgemein der freien hydroschwefligen Säure zuge-

¹⁾ v. DEINES, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1928), 13, 124.

schriebene rote Farbe auf. In diesem Falle verschwindet sie aber weit schneller als beim gelinden Ansäuern. Dabei wird die Lösung nicht erst klar gelb, sondern aus der roten Lösung entsteht sogleich unter Entweichen von Schwefeldioxyd und wenig Schwefelwasserstoff eine hellgelbe Emulsion. Aus ihr bildet sich dann — durch gelindes Erwärmen begünstigt — das ölige Persulfid in klaren, gelblichen Tropfen. Bei vorsichtigem Erwärmen der Reaktionslösungen setzt plötzlich ein Knistern in ihnen ein. Es werden winzige Gasbläschen entwickelt, gleichzeitig riecht die Lösung stark nach Persulfid, und die ersten kleinen Ölträpfchen erscheinen.

Es wurde gefunden, daß beim Einlaufenlassen von konzentrierten Natriumhydrosulfatlösungen in einen Überschuß konzentrierter Salzsäure — z. B. $10\text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 40\text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ in $20\text{ cm}^3 \text{HCl}$ konz. — auch bei guter Kühlung die rote Farbe ganz ausblieb bzw. nur gerade an der Einlaufstelle kurz sichtbar war. Auch beim umgekehrten Arbeiten, d. h. wenn die Salzsäure in die Salzlösung gegossen wurde, blieb bei gleichzeitigem Schütteln oder Rühren die rote Farbe fast ganz aus. Es erschien sofort die gelbe Emulsion, aus der dann das ölige Persulfid entstand.

Dieses Persulfid war in entsprechend stark saurer Lösung haltbar, zersetzte sich aber beim Verdünnen der Lösung langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Das Gebiet der Bildung des ölichen Persulfides läßt sich nicht exakt bestimmen, da man eine Grenze zwischen gewöhnlicher Schwefelfällung und Persulfidemulsion schlecht feststellen kann. Eine gewisse Säurekonzentration kann zur vorübergehenden Bildung kleiner Persulfidträpfchen genügen, ohne daß sie dazu ausreicht, das Persulfid zu stabilisieren.

Es wurde gefunden, daß die Bildung des ölichen Persulfides gut stattfindet, wenn man zu einer annähernd gesättigten Natriumhydrosulfatlösung so viel konzentrierte Salzsäure hinzugießt, daß der Umsetzung von einem Mol Hydrosulfit 2 Mole Salzsäure entsprechen, d. h. wenn man zu der Lösung von $10\text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in $40\text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O}$ $9\text{ cm}^3 \text{HCl}$ konz. gießt, also demnach in etwa 2,5 normal salzsaurer Lösung arbeitet.

Bei der doppelten Menge halb so starker Salzsäure zersetzt sich das Öl bald. Ebenso findet bei Anwendung der Hälfte der entsprechenden Menge konzentrierter Salzsäure auf die gesättigte Hydrosulfatlösung — so daß auf ein Hydrosulfit nur ein HCl kommt — wohl die Bildung von öligem Persulfid statt, aber dieses ist wegen

der geringen Gesamtsäurekonzentration der Lösung nicht beständig. Außerdem beobachtet man unter diesen Bedingungen neben der Persulfidbildung Schwefelausscheidung, während bei Anwendung eines Überschusses von konzentrierter Salzsäure auf die gesättigte Lösung von einem Mol Hydrosulfit die am Schluß über dem Persulfid stehende Flüssigkeit fast klar ist.

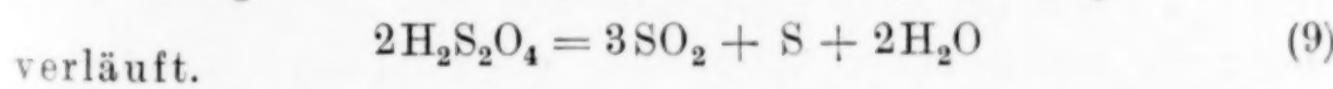
Größere Mengen konzentrierter Salzsäure, zu gesättigten Hydrosulfatlösungen hinzugefügt, geben so lange sich zu Tropfen vereinigendes Persulfid, bis die Säurekonzentration zu groß wird, um das bei der Umsetzung gebildete Natriumchlorid zu lösen, und das auskristallisierende Salz das Zusammenfließen der entstehenden kleinen Ölträpfchen verhindert. Dies tritt ein, wenn man zu der Lösung von etwa 10 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in 40 cm³ H_2O mehr als 35 cm³ HCl konz. gibt.

2. Quantitative Versuche

Die quantitativen Zersetzungsversuche von Natriumhydrosulfatlösungen wurden in etwa 3 bis 4 normal salzsaurer Lösung vorgenommen.

Sie lieferten Schwefeldioxyd und öliges Wasserstoffpersulfid, bzw. nach dessen Zersetzung Schwefel und Schwefelwasserstoff, und daneben unter gewissen Bedingungen Polythionsäuren. Es wurde gefunden, daß der bei der Zersetzung des Persulfides gebildete Schwefelwasserstoff in seiner Menge immer nur gering war. Es entstanden aus 1 Mol Hydrosulfid nur 0,05 Mol Schwefelwasserstoff, die etwa 0,45 Mol elementaren Schwefel als Persulfidschwefel lösten.

Die folgenden Versuche zeigen, daß die Polythionsäurebildung beim Erwärmen ausbleibt und die Zersetzung der hydroschwefligen Säure in der stark salzsauren Lösung so geleitet werden kann, daß, abgesehen von den minimalen Mengen Schwefelwasserstoff, die Zersetzung im wesentlichen nach der Gleichung



Beschreibung der Apparatur und der Ausführung der Versuche

Die quantitativen Versuche wurden im Stickstoffstrom in einer Apparatur vorgenommen, wie sie die Figur wiedergibt.

Auf den Hals des mit seitlichem Einleitungsrohr und seitlichem Abzugsrohr versehenen Reaktionskolbens war ein durch einen Hahn C verschließbarer Trichter aufgeschliffen, dessen Rohr bis fast zum

Boden des Kolbens reichte. In den Vorlageflaschen befanden sich etwa je 100 cm^3 2 bis 3 normale Natronlauge.

Die Versuche sind mit dem 95%igen I. G.-Hydrosulfitpräparat, dessen Zusammensetzung auf S. 343 in der Tabelle 2 angegeben ist, vorgenommen.

Etwa 5 g Substanz wurden aus einem Wägeröhrchen in den Kolben geschüttet und dann durch das Trichterrohr zum Entfernen der Luft Stickstoff durch die Apparatur geleitet; Hahn *B* war dabei geschlossen. Darauf wurden bei gutem Schütteln durch das Trichterrohr unter schwachem Stickstoffdruck 30—50 cm^3 Wasser zugegeben. Da das Salz sich in der geringen Wassermenge nur sehr langsam löste, wurde das vollständige Lösen nicht abgewartet, sondern nach kurzer

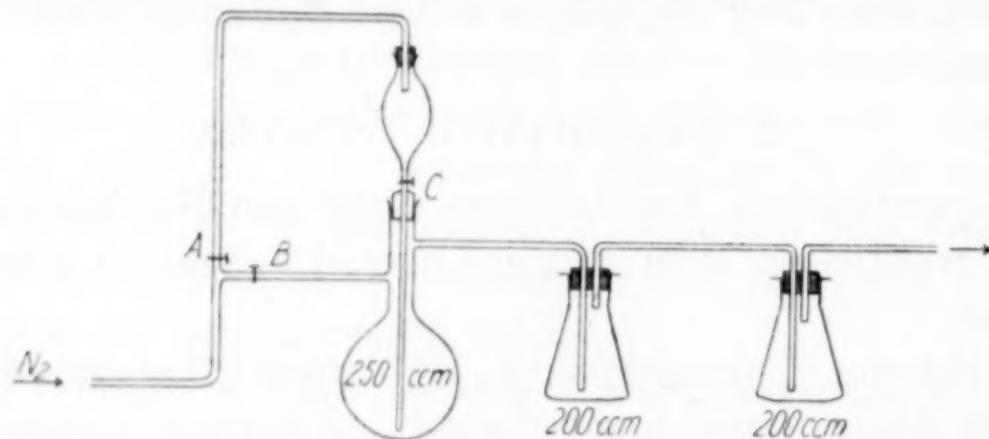


Fig. 1. Reaktionskolben mit zwei Vorlagen.

Zeit bei guter Kühlung, auf die gleiche Weise wie das Wasser, die dem gewünschten Mischungsverhältnis entsprechende Menge konzentrierte Salzsäure, etwa 10—20 cm^3 , hinzugefügt. Dann wurde durch Schließen des Hahnes *C* der Stickstoffstrom durch das Trichterrohr abgestellt und nur noch durch das seitliche Einleitungsrohr bei *B* ein gelinder Stickstoffstrom über die Lösung geführt, um bei der Reaktion ein Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit zu vermeiden. Zum vollständigen Lösen des Salzes mußte der Kolben öfters geschüttelt werden.

Bei den meisten Versuchen wurde der Reaktionskolben im Wasserbad $\frac{1}{2}$ —1 Std. auf einer Temperatur von etwa 40° gehalten, wobei dann die ersten klaren Ölropfchen des Persulfides schneller erschienen und besser zusammenliefen als bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Erkalten der Reaktionslösung und nach Schließen des Hahnes *B* und Öffnen von Hahn *C* wurde der Stickstoffstrom durch das Trichterrohr durch die Lösung geleitet, um alle flüchtigen Gase in die Absorptionsflaschen zu blasen. Dabei veränderte sich das ölige Persulfid nicht. Es fing erst bei der vor der Bestimmung der Zersetzungprodukte notwendigen Verdünnung an, sich in Schwefel

und Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Um hierbei Verluste durch Entweichen von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurde, während ein schwacher Stickstoffstrom durch das seitliche Ansatzrohr ging, bei guter Kühlung durch das Trichterrohr Natronlauge zur Neutralisation zugegeben, bis die vorher schwach gelbe Farbe der Lösung in eine grüngelbe umschlug. Dabei zersetzte sich das ölige Wasserstoffpersulfid langsam. Das vorher klare Öl wurde trübe, blähte sich schwach auf, verlor seinen Glanz, und man konnte sehen, daß es in krustigen Schwefel überging. Der zuletzt vorhandene, ganz geringe Überschuß von Alkali bewirkte eine schwache Polysulfidbildung. Außerdem werden geringe Mengen von Sulfit und Thiosulfat gebildet.

Nach der Zersetzung des Öles wurde wieder Stickstoff durch das Trichterrohr geleitet, um eventuell über der Lösung liegenden, beim Verdünnen freigewordenen Schwefelwasserstoff in die Vorlagen zu bringen.

Quantitative Bestimmung der Zersetzungprodukte

a) Untersuchung der Vorlage

Die Vorlageflüssigkeit in der ersten Flasche war ganz schwach gelb gefärbt. Die gelbe Farbe zeigte, daß Schwefelwasserstoff übergegangen war. Es war danach bei der Jodtitration der Vorlageflüssigkeiten die Fällung von elementarem Schwefel zu erwarten. Eine solche war aber nicht festzustellen, oder so minimal, daß sie besagte, daß die übergegangenen Schwefelwasserstoffmengen im Vergleich zu denen des Schwefeldioxydes so gering waren, daß sie kaum in Betracht kamen.

Bei einem Versuch wurde der übergegangene Schwefelwasserstoff-Schwefel von dem Schwefeldioxyd-Schwefel durch Fällung als Bleisulfid getrennt und jodometrisch ermittelt, daß aus einem Molekulargewicht Ausgangsmaterial nur 0,04 Mol Schwefelwasserstoff neben 1,44 Mol Schwefeldioxyd übergegangen waren. In den übrigen Fällen wurde, um keinen Schwefelwasserstoff-Schwefel zu vernachlässigen, der Gesamtschwefelgehalt der Vorlagen nach der Aufoxidation mit Bromwasser und konzentrierter Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt.

b) Bestimmung der im Reaktionskolben gebliebenen Bestandteile

Die Lösung in dem Reaktionskolben wurde durch Filtration von dem elementaren Schwefel getrennt. Der am Kolben haften gebliebene Schwefel wurde nach mehrmaligem Waschen mit Wasser

im Kolben belassen und dort gemeinsam mit dem auf dem Filter befindlichen elementaren Schwefel mit rauchender Salpetersäure aufoxydiert und die entstandene Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt.

Von der vom elementaren Schwefel befreiten und auf 250 cm^3 aufgefüllten Reaktionslösung wurden je 25 cm^3 analysiert.

Das Sulfat wurde, wie bei der trockenen Zersetzung beschrieben, nach der Methode von KURTENACKER und GOLDBACH bestimmt. Die Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Sulfid geschah nach der gleichen Methode jodometrisch. Es wurde das Sulfid als Zinksulfid entfernt, die Summe von Sulfit und Thiosulfat aus dem Jodverbrauch des Filtrates und der Thiosulfatgehalt aus dem Jodverbrauch nach dem Versetzen mit Formaldehyd bestimmt.

Außerdem wurde der Gesamtgeschwefelgehalt der Filtrate nach der Aufoxidation mit Bromwasser und Salpetersäure als Bariumsulfat bestimmt. Die Differenz von Gesamtgeschwefel der Lösung und der Summe von Sulfat-, Sulfit-, Sulfid- und Thiosulfatschwefel lag als Polythionatschwefel vor.

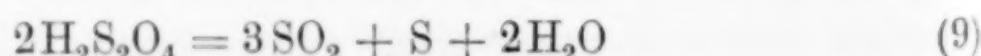
Bei den bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuchen lagen nach dem Abblasen der flüchtigen Produkte etwa 5—10% des Ausgangsschwefels als Polythionatschwefel vor, daneben wurden in den Lösungen der Reaktionskolben außer Sulfat minimale Mengen von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat gefunden. Infolge der gegenseitigen Beeinflussung der Bestandteile verschwanden Sulfit und Sulfid schnell, dafür stieg der Wert für das Thiosulfat.

Beim Erwärmen auf 40° blieb die Bildung von Polythionsäuren aus.

Die Analysenergebnisse der beim Erwärmen vorgenommenen Zersetzung sind auf 100%iges Natriumhydrosulfit umgerechnet und auf molare Verhältnisse bezogen in der Tabelle 10 angegeben.

Die Tabelle 10 zeigt, daß die auf ein Mol Natriumhydrosulfit zur Einwirkung kommenden Salzsäurelösungen in Konzentration und Menge variiert wurden: Es wurden 3—6 normale Salzsäurelösungen angewandt. Die entstandenen Zersetzungprodukte waren von den Säurekonzentrationen unabhängig; bei den Versuchen (2) und (3) wurden bei verschiedenen Säurekonzentrationen fast gleiche Ergebnisse erhalten.

Die Tabelle bestätigt, daß die hydroschweflige Säure in stark salzsaurer Lösung im wesentlichen nach der Gleichung



zerfällt bzw. aus einem Mol hydroschwefliger Säure $1\frac{1}{2}$ Mol Schwefeldioxyd und $\frac{1}{2}$ Mol elementarer Schwefel geliefert werden.

Tabelle 10

Produkte der Zersetzung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mit 3 bis 6 n-HCl bei etwa 40° in Molen pro Molekulargewicht

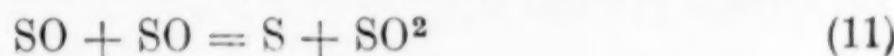
Nr.	Zusammen- setzung der Ausgangslsg.	Zersetzungprodukte						Summe des S
		1 Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ pro $\text{cm}^3 \cdot \text{n HCl}$	S-Gehalt der Vorlage	Elementarer Schwefel	Bestandteile der Filtrate aus den Reaktionskolben			
				1	2	3	4	7
1	1 : 1800 cm^3 4,3 n HCl	1,58 ¹⁾		0,42	0,00 Sa. gef. 0,06 S	0,01	0,01	2,06
2	1 : 1800 cm^3 3,02 n HCl	1,61		0,45	0,01 Sa. gef. 0,04 S	0,00	0,02	2,10
3	1 : 2660 cm^3 3,7 n HCl	1,62		0,45	0,02 Sa. gef. 0,05 S	0,01	0,01	2,12

Die nach der Tabelle 10 erhaltenen geringen Abweichungen von diesem Resultat sind auf zweierlei zurückzuführen:

Der gefundene Gesamtschwefel der Vorlage wurde jedesmal etwas zu hoch gefunden, weil die Sulfatfällung aus stark Natriumchloridhaltiger Lösung vorgenommen wurde.

Außerdem waren die Abweichungen durch die zu Schwefelwasserstoff führende Reaktion bedingt. Dieser ist wegen des Auftretens des Wasserstoffpersulfides von besonderem Interesse. Deshalb wurde versucht, den Wert für den gebildeten Schwefelwasserstoff zu berechnen.

Auf Grund der im theoretischen Teil entwickelten Vorstellung, daß aus je einem Mol Hydrosulfit ein Mol hypothetisches Schwefelmonoxyd frei wird, daß 2SO in saurer Lösung nach der Gleichung



reagieren und daß ferner SO nach der Gleichung



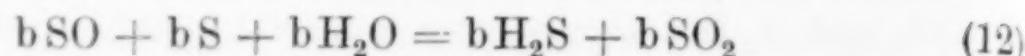
Schwefelwasserstoff bildet, ist man in der Lage, die Menge des Schwefeldioxydes und Schwefelwasserstoffes, die bei der Zersetzung von Natriumhydrosulfit mit starker Salzsäure entstehen, in der folgenden Weise zu berechnen:

Rechnet man, daß $2a\text{SO}$ nach der Gleichung

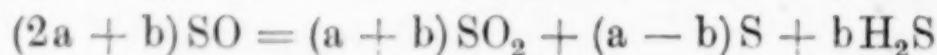


¹⁾ Es wurden 0,04 Mol H_2S und 1,51 Mol SO_2 gefunden.

reagieren und daß $b\text{SO}$ mit $b\text{S}$ nach der Gleichung



den Schwefelwasserstoff und daneben noch weiteres SO_2 liefern, so besteht zwischen der Menge des verbrauchten SO und denen des aus ihm gebildeten H_2S und SO_2 die folgende Beziehung:



Da außer dem freiwerdenden SO aus einem Mol Hydrosulfit ein Mol SO_2 geliefert wird, entstehen bei der Zersetzung von einem Mol Hydrosulfit im ganzen



Die Rechnung wird jetzt für Versuch 1 der Tabelle 12 ausgeführt. Zur Berechnung der Unbekannten a und b wird als $(a - b)$ der gefundene Wert des elementaren Schwefels (vgl. Spalte 2) und als $2a + b$ die theoretische Menge 1,00 des freigewordenen SO zugrunde gelegt.

Danach sind die Größen $a + b$ und b nach den folgenden Rechnungen festzustellen:

$$\begin{array}{rcl} 2a + b & = & 1,00 \\ a - b & = & S_{\text{gef.}} \\ \hline 3a & = & 1,00 + S_{\text{gef.}} \\ a & = & \frac{1}{3}(1,00 + S_{\text{gef.}}) \\ \hline b & = & \frac{1}{3}(1,00 + S_{\text{gef.}}) - S_{\text{gef.}} \\ a + b & = & \frac{2}{3}(1,00 + S_{\text{gef.}}) - S_{\text{gef.}} \end{array}$$

Für den Versuch I der Ta-

belle 12 ist demnach die
 H_2S -Menge pro Mol $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

$$\begin{aligned} b &= \frac{1}{3}(1,00 + 0,42) - 0,42 \\ &= 0,05 \text{ Mol} \end{aligned}$$

und die

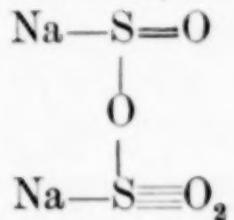
$$\begin{aligned} \text{SO}_2\text{-Menge pro Mol H}_2\text{S}_2\text{O}_4: [1 + a + b] &= 1 + \frac{2}{3}(1,00 + 0,42) - 0,42 \\ &= 1,53 \text{ Mol.} \end{aligned}$$

Bei dem angeführten Versuch wurden im ganzen 0,05 Mol Schwefelwasserstoff gefunden und die berechnete Summe von Schwefelwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Schwefel 1,58 steht mit der gefundenen auch in guter Übereinstimmung.

Bei der angeführten Berechnung wurden die in dem Reaktionskolben gefundenen geringen Sulfit- und Thiosulfatmengen, insgesamt 0,03 g pro Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ vernachlässigt. Der in dem Reaktionskolben gefundene Sulfidschwefel (vgl. Spalte 6) ist entsprechend berücksichtigt worden.

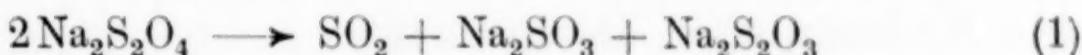
Theoretischer Teil

Nach den allgemein herrschenden Auffassungen von den Hydrosulfiten liegt ihnen ein Sulfitteil und ein Sulfoxylatteil zugrunde. Nach der BINZ'schen Formel, die bisher allen Eigenschaften der Hydrosulfite am besten gerecht wurde, sind beide, wie es das Formelbild



zeigt, durch eine Sauerstoffbrücke verbunden.

Es gelingt aber nicht, auf diese Formel die Ergebnisse der neu gefundenen trockenen Zersetzungreaktion, bei der plötzlich in von selbst zu Ende laufender Reaktion aus 2 Molen Hydrosulfit nach der Gleichung



1 Mol Schwefeldioxyd herausgeworfen wird und 1 Mol Sulfit und 1 Mol Thiosulfat gebildet werden, zurückzuführen, denn die Formel erklärt weder eine leichte Abspaltbarkeit von SO_2 , noch warum im trockenen System eine Umlagerung zu Thiosulfat stattfinden soll.

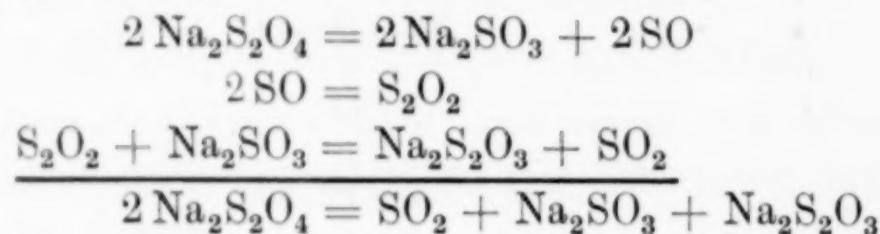
Wenn man den trockenen Zerfall des Hydrosulfitmoleküls in dem Sinne betrachten wollte, daß die Abspaltung des SO_2 der primäre Vorgang wäre, sich also vorstellen wollte, daß SO_2 in lockerer Verbindung im Molekül vorliegen würde, müßte man auf Grund der Resultate nach Gleichung (1) die Formel für das Hydrosulfit bimolekular annehmen. Dagegen sprechen aber die Befunde von JUL. MEYER, OSTWALD und JELLINEK¹⁾ in bezug auf Leitfähigkeit und Gefrierpunkte von Hydrosulfatlösungen. Das Freiwerden des SO_2 muß also als sekundärer Effekt angesehen werden.

Der Zerfall nach der Gleichung (1) wird verständlich, wenn man annimmt, daß beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit die primär stattfindende Reaktion die Abspaltung des hypothetischen Schwefelmonoxides ist. Denn dann ist der weitere Reaktionsverlauf so zu erklären, daß zunächst 2 SO sich zu S_2O_2 , dem Anhydrid der Thioschwefelsäure, zusammenschließen, und daß dieses, da nach K. JELLINEK²⁾ die Thioschwefelsäure stärker

¹⁾ K. JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 52ff.

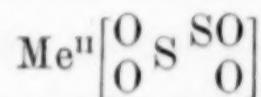
²⁾ K. JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 122.

sauer als die schweflige Säure ist, aus der entsprechenden Menge zurückbleibenden Natriumsulfite SO_2 verdrängt. Auf diese Weise muß halb soviel SO_2 entweichen, wie SO frei wird, und der Reaktionsverlauf nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:



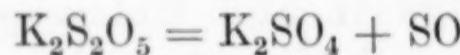
deren Endresultat durch die Versuche bestätigt wurde.

Da die leichte Abspaltbarkeit von einem SO aus einem Molekül Hydrosulfit am besten erklärt wird, wenn man annimmt, daß SO nur in lockerer Bindung vorliegt, wird den Hydrosulfiten die Formel



zugeschrieben, d. h. das Hydrosulfit wird als Komplexsalz im Sinne der WERNER'schen Theorie aufgefaßt, so, daß SO als Neutralteil in koordinativer Bindung an Natriumsulfit angelagert ist.

Die Auffassung der Entstehung von Thiosulfat über freiwerdendes SO im trockenen System steht nicht allein da. FOERSTER und HAMPRECHT¹⁾ erklären in ihrer Arbeit über die trockene Zersetzung von Pyrosulfiten in der Hitze die Entstehung des auftretenden Thiosulfates auf die gleiche Weise. Sie nehmen an, daß beim Erhitzen von Pyrosulfiten auf Grund der Tendenz zur Sulfatbildung eine Zersetzung nach der Gleichung



stattfindet und führen entstehendes Thiosulfat ebenfalls darauf zurück, daß 2 SO sich zu S_2O_2 , dem Anhydrid der Thioschwefelsäure vereinigen, und dieses im trockenen System SO aus Sulfit verdrängt.

Den Beweis für die Richtigkeit der FOERSTER'schen Anschauung haben wir führen können, indem wir das Auftreten eines außerordentlich starken Reduktionsmittels nachweisen konnten. Erhitzt man nämlich Pyrosulfit mit Glycerin vom spez. Gew. 1,23, dem man einige Tropfen Indigo zugefügt hat, im Reagenzglas, so verschwindet bei längerem Kochen die blaue Farbe des Indigos. Läßt man das Reagenzglas dann einige Zeit

¹⁾ FOERSTER u. HAMPRECHT, I. c.

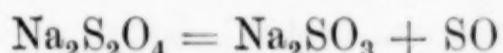
stehen, so tritt an der Oberfläche des Glycerins die blaue Farbe wieder auf.

Zwischen der Zersetzung der wasserfreien Pyrosulfite in der Hitze und dem Zerfall des trockenen Natriumhydrosulfits beim Erhitzen besteht ein grundlegender Unterschied in bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit.

Die trockene Zersetzung der Pyrosulfite wurde von FOERSTER und HAMPRECHT¹⁾ als stark temperaturabhängig befunden und muß es sein, da die SO-Bildung aus dem Pyrosulfitmolekül nur auf Grund einer Umlagerung erklärt werden kann, die eine beträchtliche Energiezufuhr bedingt.

Die trockene Zerfallsreaktion des Natriumhydrosulfits wurde dagegen als stark exotherme Reaktion befunden und lief immer, auch im Hochvakuum, — in diesem Falle bei der gleichen Temperatur wie sonst — explosionsartig von selbst zu Ende.

Die primäre Zerfallsreaktion des Hydrosulfitmoleküls



ist deshalb im Gegensatz zu der Zersetzung der Pyrosulfite als eine Spaltung anzusehen, zu deren Auslösung eine gewisse Temperatur erreicht werden muß, die dann aber mit einer Energieabgabe verläuft, d. h. bei der Zersetzung des Hydrosulfitmoleküls wird das SO nicht erst durch intermolekulare Umlagerung gebildet, sondern es hat bereits als solches im Molekül vorgelegen, wie es nach der Formel $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}$ der Fall ist, und wie es durch die Reduktionskraft bewiesen wird²⁾.

Die Abspaltung von SO aus den Hydrosulfiten ist zu vergleichen mit der von SO aus den von F. FOERSTER und E. VOGEL³⁾ erhaltenen Salzen der komplexen Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure, die schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

BASSETT und DURRANT⁴⁾ nehmen an, daß mit dem nach BINZ konstruierten Molekül der hydroschwefeligen Säure noch ein zweites im Gleichgewicht bestände. Sie stellen sich vor, daß bei diesem analog wie in der Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure SO_2 als Neutralteil an

¹⁾ FOERSTER u. HAMPRECHT, I. c.

²⁾ Es ist auffallend, daß die Reaktionstemperatur der Hydrosulfitzersetzung etwa den tiefsten Temperaturen entspricht, bei denen bei der Zersetzung der Pyrosulfite wesentliche Reaktionsgeschwindigkeiten festgestellt wurden.

³⁾ FOERSTER u. VOGEL, Z. anorg. Chem. 155 (1926), 161.

⁴⁾ BASSETT u. DURRANT, I. c.

die hypothetische Sulfoxylsäure treten und das Molekül nach der Formel $(HO)_2S \cdot SO_2$ gebaut sei. Gegen diese Auffassung spricht folgendes:

Ein eventuell primär entstehendes Anion $SO_2'' \cdot SO_2$ müßte sich in das der eigenen Formel zugrunde liegende $SO_3'' \cdot SO$ umlagern, weil man sich SO als extrem schwache Säure vorstellen muß. Da stärkere Säuren schwächere nicht nur in Lösung, sondern wie der trockene Zerfall des Natriumhydrosulfits und die von FOERSTER und HAMPRECHT¹⁾ untersuchte trockene Zersetzung der Pyrosulfite zeigten, auch im festen System verdrängen, ist dies auch innerhalb eines Moleküls anzunehmen.

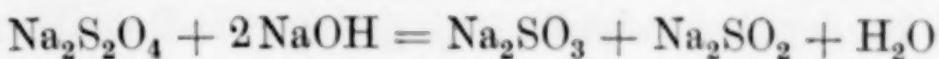
Für die Komplexformel $Me^{II}[SO_3 \cdot SO]$ spricht der Unterschied zwischen Hydrosulfiten und Rongalit in bezug auf ihr Reduktionsvermögen Indigo gegenüber. Sowohl im Hydrosulfit als auch im Rongalit ist die starke Reduktionskraft der Salze auf das Vorhandensein von zweiwertigem Schwefel zurückzuführen. Der Unterschied in ihrem Reduktionsvermögen besteht darin, daß Hydrosulfatlösungen Indigo sofort reduzieren, Rongalitlösungen dagegen erst nach dem Erwärmen oder nach schwachem Ansäuern dazu befähigt werden. Daraus muß gefolgert werden, daß in beiden Salzen der reduzierende Körper in verschiedener Art gebunden vorliegt, im Hydrosulfit sofort abspaltbar und im Rongalit leicht erzeugbar,

Da es nahe liegt, sich vorzustellen, daß beim Erwärmen oder Ansäuern von Lösungen von Rongalit dessen Molekülbau in dem Sinne gelockert wird, daß SO frei wird, kann man den Unterschied in dem Reduktionsvermögen von Hydrosulfiten und Rongalit am besten in der Weise erklären, daß man die extrem hohe Reduktionskraft nicht einem Sulfoxylatteil allgemeinhin, sondern lediglich freiem SO zuschreibt. Das bedeutet aber, daß angenommen werden muß, daß dies bereits fertig als Neutralteil im Hydrosulfit vorliegt.

Es ist wahrscheinlich, daß das hypothetische SO wie alle anderen Schwefeloxyde ein saures Oxyd ist. SO kann aber auf Grund der Abnahme der Acidität von H_2SO_4 über H_2SO_3 zu H_2S nur eine sehr schwache Säure bilden, und da es nicht gelingt, deren Salze zu gewinnen, ist es, wie schon gesagt, nur als extrem schwach saures Oxyd anzusehen. Von einem solchen ist aber viel eher anzunehmen, daß es als Neutralteil in einem Salz auftritt, wie es der Formel $Na_2SO_3 \cdot SO$ entspricht, als daß es neben schwefliger Säure als gleichwertiges Teilanion wirksam ist, wie es im Sinne der BINZ'schen Formel liegt.

¹⁾ FOERSTER u. HAMPRECHT, I. c.

Es wurde vergebens versucht, potentiometrisch eine Einwirkung von Natronlauge auf Natriumhydrosulfit im Sinne der Gleichung



festzustellen. Die geringe tatsächlich gefundene Spannungsabnahme war nur auf die Zersetzung der Hydrosulfitlösungen zurückzuführen.

Eine weitere Stütze für die Vorstellung der Konstitution der Hydrosulfite im Sinne der Formel $\text{Me}^{\text{II}}[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ wird in der Entstehung der Hydrosulfite bei der Reduktion von Bisulfitlösungen gesehen.

Die Reduktion von Bisulfitlösungen mit naszierendem Wasserstoff bleibt dann stehen, wenn sämtlicher Bisulfitschwefel als Hydrosulfitschwefel vorliegt, wenn also erst die Hälfte des 4-wertigen Bisulfitschwefels zur 2-wertigen Schwefelstufe reduziert worden ist. Das heißt: Hydrosulfit ist durch naszierenden Wasserstoff nicht weiter reduzierbar.

Andererseits fanden aber K. JELLINEK und E. JELLINEK¹⁾, daß Hydrosulfitlösungen elektrolytisch zu Thiosulfat weiter reduziert werden können, und unterphosphorige Säure und Zinnchlorür vermögen Hydrosulfitlösungen auch weiter zu reduzieren.

Versuche haben gezeigt, daß es unmöglich ist, Natriumsulfit mit Magnesium bei Gegenwart von Ammonchlorid, also mit naszierendem Wasserstoff, wesentlich zu reduzieren.

Aus diesen drei Tatsachen gemeinsam muß ersehen werden, daß nur freies SO_2 reduzierbar ist.

Danach ist der Reaktionsverlauf bei der Reduktion von Bisulfitlösungen mit naszierendem Wasserstoff folgender:

Aus zwei Molen Bisulfit wird nach der Gleichung



Natriumsulfit und SO_2 liefert. SO_2 wird zu SO reduziert und bildet mit dem nach der obigen Gleichung aus der Lösung resultierenden Natriumsulfit durch komplexe Anlagerung $\text{Na}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$, wobei sein Grundcharakter erhalten bleibt. Im Hydrosulfit ist eine Verbindung entstanden, die gegen weiteren Eingriff von Reduktionskraft geschützt ist. Das SO müßte von Reduktionsmitteln am ersten angegriffen werden, ist aber anscheinend dadurch geschützt, daß es an Natriumsulfit gebunden ist.

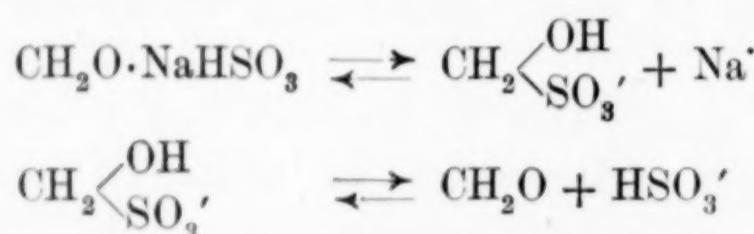
Bei der elektrolytischen Weiterreduktion von Hydrosulfitlösungen, ebenso wie bei ihrer Reduktion mit unterphosphoriger Säure oder

¹⁾ K. JELLINEK u. E. JELLINEK, I. c.

Zinnchlorür werden nur scheinbar Hydrosulfite weiter reduziert. In Wirklichkeit greift die Reduktion wieder nur an freigemachtem SO_2 an, das bei der Elektrolyse infolge geringer H-Ionenkonzentration und bei Anwendung von unterphosphoriger Säure oder Zinnchlorür durch die Einwirkung von Säuren aus den Hydrosulfiten geliefert wird, wobei die Reduktion in den beiden letzten Fällen wegen der hohen Azidität zu Schwefel und Schwefelwasserstoff führt.

Damit, daß nur freies SO_2 reduziert wird, steht in scheinbarem Widerspruch, daß im Formaldehydbisulfit sämtlicher Bisulfitschwefel mit naszierendem Wasserstoff unter Rongalitbildung zur 2-wertigen Schwefelstufe reduziert werden kann.

Diese Reduktion ist so zu deuten, daß durch Dissoziation des Formaldehydbisulfits nach den Gleichungen

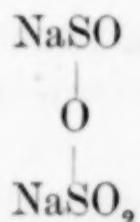


aus $\text{HSO}_3^{\text{--}}$ Schwefeldioxyd zur Reduktion geliefert wird. Das bei der Reduktion von SO_2 entstehende SO lagert sich wieder mit dem bei der Dissoziation von Formaldehydbisulfit gleichzeitig gebildeten Natriumsulfit zu $\text{Na}_2\text{SO}_3\cdot\text{SO}$ zusammen. Das Hydrosulfit wird durch Formaldehyd in Formaldehydbisulfit und Rongalit gespalten. Auf diese Weise wird aus dem gebildeten Hydrosulfit durch Formaldehyd immer wieder Bisulfit herausgeholt und nach den obigen Dissoziationsgleichungen der Reduktion zugänglich gemacht, bis sämtlicher Bisulfitschwefel als Rongalitschwefel vorliegt.

Die von BAUMANN, THESMAR und FROSSARD¹⁾ festgestellte Spaltung des Natriumhydrosulfits unter Einwirkung von Formaldehyd, die nach der Gleichung



verläuft, spricht zunächst für die Formel



¹⁾ BAUMANN, THESMAR u. FROSSARD, Bull. soc. ind. de Mulhouse **73** (1903), S. 183.

da sie auf einer primären Spaltung in die sauren Salze der schwefeligen Säure und der Sulfoxylsäure zu beruhen scheint. Sie wurde deshalb als starke Stütze für die BINZ'sche Auffassung angesehen. Sie läßt sich aber auch erklären, wenn das Natriumhydrosulfit nach der Formel $\text{Na}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ gebaut ist.

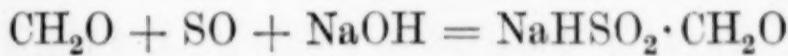
Die Rongalitbildung ist dann folgendermaßen vorzustellen: Das Hydrosulfitmolekül zerfällt primär nach der Gleichung



Formaldehyd und Wasser bilden mit Natriumsulfit nach der Gleichung

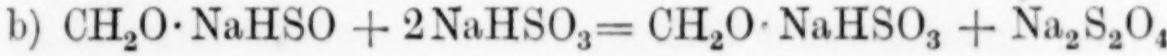
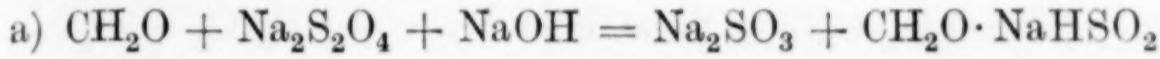


Formaldehydbisulfit und Natronlauge. Die weitere Entstehung von Rongalit wird darauf zurückgeführt, daß SO und NaOH mit weiterem Formaldehyd nach der Gleichung



unter Rongalitbildung reagieren.

Auf analoge Weise sind auch die von BAZLEN¹⁾ gefundenen Umsetzungen nach den Gleichungen



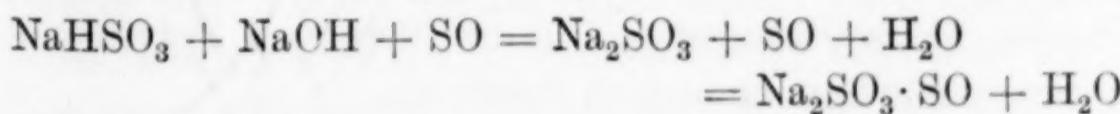
zu erklären.

Bei den Bedingungen der Gleichung (a) verbindet sich Formaldehyd mit dem aus dem Hydrosulfit frei werdenden SO und NaOH, weil infolge der Gegenwart von Alkali die Bildung von Formaldehydbisulfit nach der Gleichung



zurückgedrängt wird.

Im Falle (b) entzieht Bisulfit dem Rongalit den Formaldehyd. Dabei ist anzunehmen, daß der Rest nicht als saures Salz der Sulfoxylsäure wirksam bleibt, sondern in SO und NaOH zerfällt und das System Bisulfit, Natronlauge und SO sich im Sinne der Gleichung

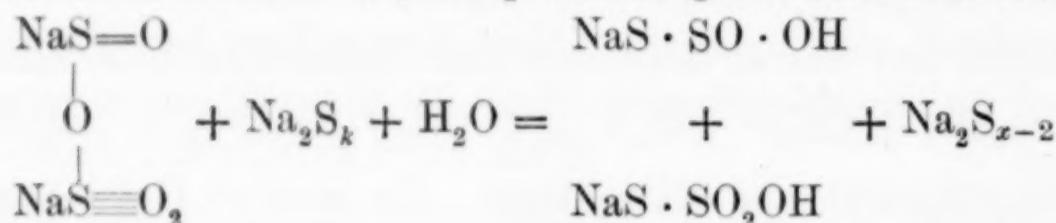


umwandelt.

Auch die übrigen Reaktionen der Hydrosulfite lassen sich auf Grund der Komplexformel $\text{Me}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ gut erklären.

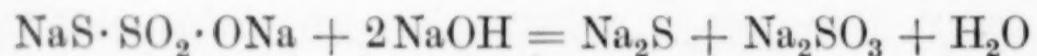
¹⁾ BAZLEN, Ber. 38 (1905), 1064—1066.

Die von BINZ¹⁾ untersuchte Einwirkung von Polysulfiden auf Natriumhydrosulfatlösungen und auf die Lösung von Natriumhydro-sulfit und Natronlauge läßt sich in einfacher Weise auf Grund der Komplexformel erklären, ohne dabei über ein hypothetisches saures Sulfit und saures Thiosulfat zu gehen. BINZ fand, daß Natriumpoly-sulfid auf Natriumhydrosulfat stürmisch einwirkt und daß dabei unter Schwefelabscheidung Ströme von Schwefelwasserstoff entweichen. Er stellte sich vor, daß primär folgende Reaktion stattfindet:



Bei gleichzeitiger Anwendung von Natronlauge entstanden die Produkte der folgenden Gleichung

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2 + 4\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
und BINZ nahm auf Grund dessen an, daß die Natronlauge auf intermediär gebildetes Thiosulfat nach folgender Gleichung zersetzend gewirkt hätte:



Nach eigener Ansicht läuft die Reaktion zwischen Natriumhydro-sulfat und Polysulfid so, daß das Polysulfid als Oxydationsmittel mit SO in Reaktion tritt, so, daß SO_2 und H_2S gebildet werden. Die entstehende schweflige Säure setzt dann aus weiterem Polysulfid Schwefel-wasserstoff unter gleichzeitiger Schwefelfällung in Freiheit, wenn sie nicht durch überschüssiges Alkali gebunden wird.

BAZLEN²⁾ sah in der von BERNTHSEN konstatierten Tatsache, daß Hydrosulfite unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln — speziell durch Jod — in Sulfat übergeführt werden, ohne daß Polythionate entstehen, eine Stütze für die Annahme der Sauerstoff-brücke zwischen Sulfit- und Sulfoxylatteil im Sinne der BINZ'schen Formel. Nach der Formel $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{SO}$ ist die Oxydation zu Sulfat selbstverständlich, da bei der lediglich koordinierten Bindung zwischen den beiden Schwefelatomen die Entstehung von Polythionaten als Oxydationsprodukten unmöglich erscheint.

Ferner ist bei der Annahme der Komplexformel $\text{Na}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ ebenso wie bei der BINZ'schen Formel verständlich, warum die Oxy-

¹⁾ BINZ, Ber. 38 (1905), 2051.

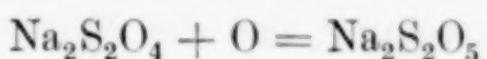
²⁾ BAZLEN, Ber. 38 (1905), 1067.

auf
dro-
der
ares
oly-
ab-
ent-
let:

ro-
er-
ge-

ro-
nit-
sel-
sie-
ne,
—
aß-
ff-
en
at
en
als
0]
y-

dation mit schwachen Oxydationsmitteln wie Ferrichlorid, Kupfersulfat und Methylenblau gerade dann stehenbleibt, wenn sämtlicher Hydrosulfitschwefel in die Sulfitstufe übergeführt, also unter Aufnahme von einem Sauerstoff nach der Gleichung



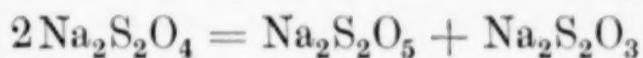
oxydiert worden ist¹⁾.

Es wurde auch die von BINZ²⁾ festgestellte und untersuchte Umsetzung von trockenem Natriumhydrosulfat mit Dimethylsulfat noch einmal daraufhin untersucht, ob sie etwa gegen die neue Vorstellung über die Hydrosulfite spricht.

BINZ fand beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat bei 70° Kristalle von methylschwefelsaurem Natrium. Bei weiterem Erhitzen stellte er das Entweichen von Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid und bei 200° das Auftreten von Dimethylsulfon als Sublimat fest.

Er nahm an, daß das Dimethylsulfat auf Hydrosulfit veresternd wirkte und der Hydrosulfitester sich unter dem Einfluß der Hitze anders verhielt wie gewöhnliches Natriumhydrosulfit. Dieser Auffassung wird zugestimmt.

Daneben glaubte BINZ annehmen zu müssen, daß im Hydrosulfit schon bei 70° eine Zersetzung nach der Gleichung



eingeleitet würde.

Damit stehen die Befunde bei der Untersuchung der trockenen Zersetzung von Natriumhydrosulfit in der Hitze unter Luftabschluß insofern im Widerspruch, als bei 70° und auch bei 100° und selbst im Hochvakuum vor dem Eintritt der bei etwa 190° liegenden Reaktions temperatur keine Schwefeldioxydentwicklung festgestellt werden konnte, die nach der für die trockene Zersetzung entwickelten Theorie die notwendige Folge der Entstehung von Thiosulfat sein müßte.

Eigene Versuche zeigten, daß beim Erhitzen von Natriumhydrosulfit mit Dimethylsulfat unter Luftabschluß unbeeinflußt von der Gegenwart von Dimethylsulfat und seiner untergeordneten veresternden Einwirkung auf das Hydrosulfit bei etwa 190° als Hauptreaktion die gleiche Zerfallsreaktion einsetzte, wie sie beim Erhitzen von reinem Natriumhydrosulfit stattfindet. Außerdem zeigten Versuche, daß die Entstehung von Dimethylsulfid und Dimethylsulfon

¹⁾ JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 4ff.

²⁾ BINZ, Ber. 37 (1904), 3549.

auch auf die Einwirkung von Dimethylsulfat auf entstehendes Thiosulfat zurückgeführt werden können. Dadurch sind die von BINZ gefundenen Ergebnisse mit den Befunden beim trockenen Zerfall des reinen Natriumhydrosulfits in Einklang zu bringen. Sie können daher als Stütze für die Vorstellung, daß das Natriumhydrosulfit nach der Formel $\text{Na}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ gebaut ist, angesehen werden.

**Versuche zur Untersuchung der Zersetzung von Natriumhydrosulfit
beim Erhitzen mit Dimethylsulfat**

Es wurden $\frac{1}{50}$ Mol 95%iges Natriumhydrosulfit mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Dimethylsulfat unter Luftabschluß im schwachen Stickstoffstrom am absteigenden Kühler mit einer leeren und zwei mit Natronlauge gefüllten Flaschen als Vorlage im Ölbad schnell erhitzt. Ebenso wie beim Erhitzen des reinen Hydrosulfitpräparates und auch genau bei der gleichen Temperatur, bei 190° , setzte plötzlich heftige Schwefeldioxydentwicklung ein und hörte schnell von selbst wieder auf. Gleichzeitig ging ein öliges Destillat über, das in der leeren Vorlageflasche aufgefangen wurde.

Die quantitative Analyse der alkalischen Vorlage ergab, daß für ein Molekulargewicht Hydrosulfitpräparat 0,77 Mol SO_2 entwickelt wurden, und die Jodtitration der Lösung des Rückstandes nach KURTENACKER und GOLDBACH¹⁾ ergab, daß im Rückstand von einem Molekulargewicht Hydrosulfit 0,15 Mol Sulfit und 0,05 Mol Thiosulfat entstanden waren.

Es war also unbeeinflußt von der Gegenwart von Dimethylsulfat bei 190° anscheinend der gleiche Zerfall des Natriumhydrosulfits vor sich gegangen wie beim Erhitzen der reinen Substanz. Nach den Analysenbefunden war mehr SO_2 entstanden als beim Erhitzen des reinen Hydrosulfits, und zwar an Stelle der theoretischen 0,5 Mol aus einem Molekulargewicht 0,77 Mol SO_2 . Dafür wurde im Rückstand fast kein Thiosulfat gefunden. Es wurde daher von den mehr entstandenen 0,27 Mol SO_2 zunächst angenommen, daß sie aus dem entstehenden Thiosulfit unter Einwirkung von Dimethylsulfat entstanden seien.

Darum wurden zur Feststellung des Verhaltens von Thiosulfat Dimethylsulfat gegenüber $\frac{1}{50}$ Mol wasserfreies Natriumthiosulfat mit etwa der gleichen Menge Dimethylsulfat in der gleichen Weise wie vorher das Hydrosulfit bis auf 200° erhitzt. Dabei ging Schwefel-

¹⁾ KURTENACKER u. GOLDBACH, I. c.

dioxyd und etwas öliges Destillat über. Die Jodtitrationen der alkalischen Vorlagen und des Rückstandes ergaben, daß auf diese Weise aus einem Molekulargewicht wasserfreiem Natriumthiosulfat 0,38 Mol SO₂ entwickelt worden waren und im Rückstand noch 0,2 Mol unzersetzes Natriumthiosulfat und 0,2 Mol Sulfit vorlagen. Bei der Zersetzung von 0,8 Molen Thiosulfat wurden also 0,4 Mol SO₂ entwickelt. Demzufolge entsprachen einem Mol Thiosulfat 0,5 Mol Schwefeldioxyd. — Da nach den Befunden beim trockenen Erhitzen von einem Molekulargewicht Natriumhydrosulfit 0,5 Mol Thiosulfat gebildet werden, müßte diesen bei der Einwirkung von Dimethylsulfat die Entwicklung von 0,25 Mol SO₂ entsprechen und im ganzen 0,5 + 0,25 = 0,75 Mol freiwerdende SO₂ gefunden werden. Die tatsächlich gefundenen 0,77 Mol stehen damit in hinreichender Übereinstimmung.

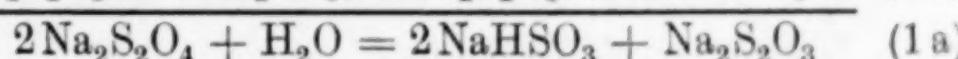
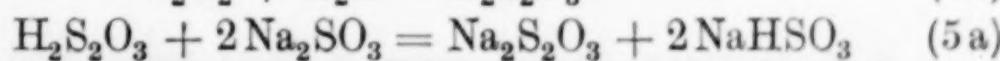
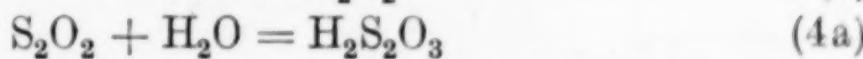
Außer dem Mehrgehalt an flüchtigem Schwefeldioxyd und dem Fehlen von Thiosulfat unterscheiden sich die zersetzen Reaktionsmassen von reinem Natriumhydrosulfit einerseits und dem Gemisch von Natriumhydrosulfit und Dimethylsulfat andererseits auch durch den viel geringeren Gehalt von Sulfat im letzteren Falle. Demnach ist der aus dem Thiosulfat bei der Umsetzung mit Dimethylsulfat übriggebliebene Rest mit Sulfit in Reaktion getreten, wobei es dahingestellt bleiben soll, wie er zu Schwefel, Sulfid, Disulfid und Sulfon geführt haben kann.

Es handelte sich ferner darum, festzustellen, wie die Formel Me₂[SO₃ · SO] den Zerfallsreaktionen des Hydrosulfits in wäßriger und in sauren Lösungen entspricht.

Die Zersetzung wäßriger Hydrosulfitlösungen nach der Gleichung



ist als Folge der primären Abspaltung von SO aus dem Hydrosulfitmolekül anzusehen. Ebenso wie bei der trockenen Zersetzung vereinigen sich 2 SO in wäßriger Lösung zu dem Anhydrid der Thioschwefelsäure, und diese verdrängt die entsprechende Menge schweflige Säure. Danach ist der Reaktionsverlauf bei der wäßrigen Zersetzung der folgende:



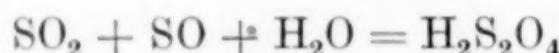
Da geringe Mengen von Alkali auf Hydrosulfatlösungen konservernd wirken, findet die Abspaltung von SO bei Verminderung der H-Ionenkonzentration langsamer statt.

Danach ist zu erwarten, daß die SO-Abspaltung in saurer Lösung noch schneller vor sich geht, wie in neutraler Lösung. Dies wird durch den schnellen Zerfall von Hydrosulfiten in saurer Lösung bestätigt.

Beim Ansäuern von Hydrosulfatlösungen tritt die bekannte rote Farbe auf, die allgemein der freien hydroschwefeligen Säure zugeschrieben wird.

Die hydroschweflige Säure ist eine starke Säure. Sie kommt nach K. JELLINEK¹⁾ in ihrer Azidität der Schwefelsäure nahe. Diese starke Säure dürfte nicht durch schwächere Säuren aus ihren Salzen vertrieben werden. Trotzdem färben schwache Säuren Hydrosulfatlösungen tiefrot. Die schweflige Säure gibt besonders intensiv rote Lösungen, die lange beständig sind, wie es auch von BASSETT und DURRANT mitgeteilt wurde.

Der Vorgang beim Ansäuern und die Entstehung der freien hydroschwefeligen Säure wird bei der Formel $\text{Me}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ folgendermaßen aufgefaßt: Jede Säure vermag den leicht beweglichen Neutralteil SO loszulösen. Dann kann die Säure auf den restlichen Sulfiteil unter Freimachen von Schwefeldioxyd einwirken. Durch Zusammentritt von SO_2 , SO und Wasser nach der Gleichung



entsteht dann vorübergehend die freie hydroschweflige Säure und damit die rote Farbe. Bei einem Überschuß von Schwefeldioxyd wird nach dem Massenwirkungsgesetz die rote Farbe stabilisiert.

In verdünnt saurer Lösung zeigt SO ebenso wie im trockenen System wie in wäßriger Lösung die Tendenz, durch Zusammenschluß mit einem zweiten SO das Anhydrid der Thioschwefelsäure zu bilden. Daß beim schwachen Ansäuern Thioschwefelsäure entsteht, wird dadurch bewiesen, daß die anfangs rote klare Lösung vorübergehend die gelbe Farbe der von FOERSTER und VOGEL²⁾ gefundenen Schwefeldioxyd-Thioschwefelsäure annimmt. Erst aus der klaren gelben Lösung setzt dann die Schwefelfällung ein.

Über die Vorgänge in konzentriert sauren Lösungen geben die Ergebnisse der im Versuchsteil beschriebenen Untersuchung der Zer-

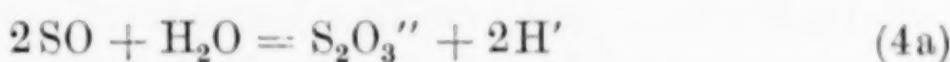
¹⁾ K. JELLINEK, Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 17 (1912), 122.

²⁾ FOERSTER u. VOGEL, l. c.

setzung von konzentrierten Hydrosulfatlösungen mit starker Salzsäure Aufschluß.

Die Versuche der Tabelle 10 S. 363 zeigen, daß in stark saurer Lösung die Zersetzung so geleitet werden kann, daß, abgesehen von der Bildung von minimalen Mengen Schwefelwasserstoff die Zersetzung von einem Mol hydroschwefliger Säure 3 Mol Schwefeldioxyd und 1 Mol Schwefel liefert.

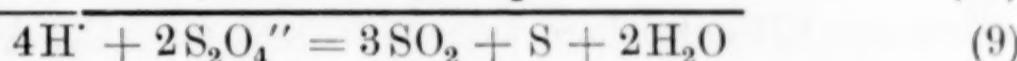
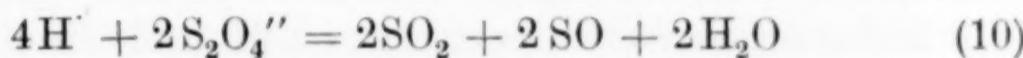
Die Bildung von Thioschwefelsäure nach der Gleichung



kann in stark saurer Lösung nicht stattfinden, da infolge der hohen Azidität ihr Gleichgewicht ganz zur Seite des Zerfalls verschoben ist.

Unter diesen Bedingungen führt die Reaktion von 2 SO miteinander in einer Autooxydations- und Autoreduktionsreaktion zu Schwefel und Schwefeldioxyd.

Die Zersetzung der hydroschwefligen Säure läuft daher in stark saurer Lösung im wesentlichen nach den folgenden Gleichungen



Der entstehende Schwefel bildet vielleicht unter diesen Bedingungen mit den geringen Mengen gleichzeitig entstehenden Schwefelwasserstoffes Persulfid, weil der Grad der Azidität dem Existenzgebiet des öligsten Persulfides entspricht.

Schwefelwasserstoff wird sowohl beim schwachen Ansäuern als auch beim Versetzen mit konzentrierter Säure in Hydrosulfatlösungen in geringen Mengen immer schnell gebildet. Seine Entstehung wird darauf zurückgeführt, daß SO bzw. dessen Hydrat als Reduktionsmittel Schwefel gegenüber wirkt, und daß beide nach der Gleichung



reagieren. Der zu dieser Reaktion notwendige Schwefel wird entweder aus entstehender Thioschwefelsäure nach der Gleichung



oder direkt aus SO nach der Gleichung



geliefert.

Nach der Gleichung



kann nur äußerst wenig Schwefelwasserstoff gebildet werden, denn wie die Vorgänge in der WACKENRODER'schen Lösung und die von DEBUS, RASCHIG, RIESENFIELD, FOERSTER und HEINZE¹⁾ vorgenommenen Untersuchungen zeigen, liegt das Gleichgewicht der Reaktion sehr weit links. Die Analysenergebnisse der Zersetzung der gesättigten Hydrosulfitlösungen mit starker Salzsäure besagen, daß aus einem Mol hydroschwefliger Säure nur etwa 0,05 Mol H₂S gebildet werden (vgl. Tabelle 12, Anm.)²⁾.

Dadurch, daß beim Versetzen von Hydrosulfitlösungen mit Säuren SO₂ und SO frei werden, und weil H₂S gebildet wird, auch dadurch, daß Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd aufeinander einwirken können, sind die Bedingungen für die Bildung von Polythionsäuren gegeben.

Die Versuche zeigten, daß Polythionsäuren in beträchtlichem Maße gebildet wurden, wenn die Reaktionslösungen nicht erwärmt wurden, d. h. wenn nicht dafür gesorgt wurde, daß das freie Schwefeldioxyd aus der Lösung herausging.

Außer durch Wechselwirkung von SO und SO₂ können Polythionsäuren beim Zerfall von Na₂[SO₃ · SO] in stark saurer Lösung auch allein aus SO entstehen, wenn 5 SO sich zu S₅O₅, dem Anhydrid der Pentathionsäure zusammenschließen, analog wie es sich RASCHIG³⁾ bei der Darstellung von Pentathinsäure aus stark sauren Thiosulfatlösungen bei -10° vorstellt. Diese Bildung von Pentathionsäure wurde beim Erwärmen der Reaktionslösungen ebenfalls vermieden.⁴⁾

Auf Grund der Vorstellung, daß die Hydrosulfite nach der Formel Me₂[SO₃ · SO] gebaut sind, waren folgende Eigenschaften zu erwarten:

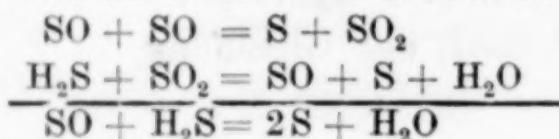
Erstens mußte nach der Formel Me₂[SO₂ · SO] der Grundcharakter des Sulfits in den Hydrosulfiten erhalten bleiben. Durch sämtliche

¹⁾ ABEGG-AUERBACH, Handbuch d. anorg. Chem. IV, 1, S. 542ff.

²⁾ Die Befunde stehen in Einklang mit der Ansicht von FOERSTER [Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 54], daß beim Einwirken von Bisulfit auf Sulfhydrat intermediär gebildetes SO mit überschüssigem H₂S äußerst schnell nach der Gleichung



reagiert, wenn man sie sich als Summe der Reaktionen



vorstellt.

³⁾ RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 284.

⁴⁾ Die Bildung von Pentathionsäure aus Na₂S₂O₄ wird eine folgende Arbeit behandeln.

Reaktionen der Hydrosulfite, die auf den Sulfiteteil des Moleküls zurückzuführen sind, kann die zugrunde liegende schweflige Säure quantitativ aus dem Hydrosulfitmolekül gewonnen bzw. verbraucht werden.

Zweitens verlangt die Theorie von ABEGG und BODLÄNDER¹⁾, daß durch die Anlagerung des Neutralteiles SO in das Anion des Moleküles die Azidität der zugrunde liegenden Säure, in diesem Falle der schwefligen Säure, erheblich gesteigert wird. Nach K. JELLINEK kommt, wie gesagt, die Azidität der hydroschwefeligen Säure der Schwefelsäure nahe, während die der schwefligen Säure ganz bedeutend geringer ist.

Drittens muß der Neutralteil SO aus dem Molekül leicht abzuspalten sein. Darauf beruht der Reaktionsverlauf beim trockenen Zerfall von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ und bei seinen nassen Zersetzung.

Viertens geben die Reaktionen des Hydrosulfits Aufschluß darüber, was dem hypothetischen SO für Reaktionen zuzuschreiben sind:

SO ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

Es hat das Bestreben, durch Autooxydation und Autoreduktion nach der Gleichung $\text{SO} + \text{SO} = \text{S} + \text{SO}_2$ (11)

Schwefel und SO_2 zu bilden und reagiert in diesem Sinne in sehr stark sauren Lösungen bei gleichzeitigem Erwärmen fast vollständig.

SO ist ein extrem schwach saures Oxyd, hat aber das Bestreben, durch Zusammenschluß mit SO_2 starke Säuren zu bilden.

Durch Zusammenschluß von 2SO entsteht im trockenem System und in neutraler und schwachsaurer Lösung Thioschwefelsäure. Durch Polymerisation von 5SO wird in stark saurer Lösung in der Kälte Pentathionsäure gebildet. Danach ist zu erwarten, daß SO die Tendenz zur Bildung starker Säure auch in alkalischer Lösung besitzt. Weil überall da, wo auf Grund alkalischer Schwefelhydrolyse SO bzw. Sulfoxylat zu erwarten wäre, Thiosulfat entsteht, wird die Voraussetzung bestätigt.

Durch Zusammenschluß von SO und Pyrosulfit bzw. pyroschweflige Säure entsteht Trithionat bzw. Trithionsäure.

Bei der Anlagerung von SO an Sulfite entstehen die Hydrosulfite entsprechend der Formel $\text{Me}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$. Sie sind die einzigen Salze, in denen der Grundcharakter des hypothetischen SO erhalten bleibt, d. h. in denen es keine Umlagerung erfährt.

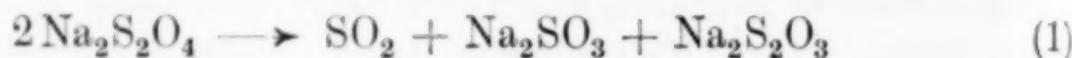
¹⁾ ABEGG u. BODLÄNDER, Z. anorg. Chem. 20 (1899), 453.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine exotherme Zerfallsreaktion des Natriumhydrosulfits im trockenen System gefunden.

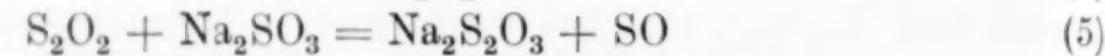
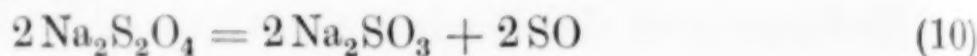
Die Reaktion setzt bei etwa 190° plötzlich ein und läuft unter Wärmeabgabe schnell von selbst zu Ende.

Die quantitative Untersuchung ergab, daß der Zerfall nach der Gleichung



vor sich geht, und daß pro Mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 10 350 Cal geliefert werden.

2. Für die einzelnen Phasen des trockenen Zerfalls werden folgende Gleichungen aufgestellt:



3. Die nasse Zersetzung von Natriumhydrosulfit mit 3 bis 6 normaler Salzsäure wurde quantitativ untersucht.

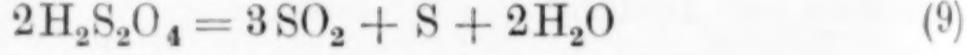
Die Untersuchung führte zu folgenden Ergebnissen:

a) Beim Arbeiten bei Zimmertemperatur liefert die Zersetzung Schwefeldioxyd, öliges Wasserstoffpersulfid und Polythionsäuren.

b) Bei etwa 40° kann sie so geleitet werden, daß nur Schwefeldioxyd und öliges Wasserstoffpersulfid und keine Polythionsäuren entstehen.

Die im Persulfid enthaltenen Schwefelwasserstoffmengen sind sehr gering. Im Mittel entstehen aus 1 Mol Natriumhydrosulfit 0,05 Mol Schwefelwasserstoff.

Bei Ausschaltung der Wasserstoffpersulfid liefernden Nebenreaktionen ergibt sich, daß die hydroschweflige Säure beim Erwärmen nach



zerfällt.

4. Der Zersetzung des Natriumhydrosulfits mit starker Säure beim Erwärmen werden folgende Reaktionen zugrunde gelegt:

a) Die Spaltung von



b) die Autooxydation und Autoreduktion von SO nach

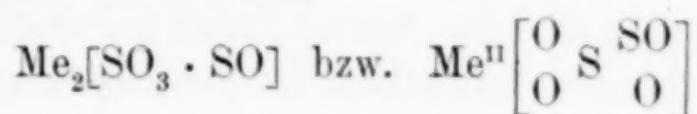


c) die Reaktion von SO und S nach der Gleichung



wobei die letztere in sehr untergeordnetem Maße in Betracht kommt.

5. Auf Grund der Zerfallsreaktion (1) im trockenen System wird für die Hydrosulfite die Formel



aufgestellt.

6. Mit dieser Formel werden sämtliche Reaktionen der Hydrosulfite in Einklang gebracht.

7. Auf Grund der Vorstellung, daß die Hydrosulfite nach der Formel $\text{Me}_2[\text{SO}_3 \cdot \text{SO}]$ gebaut sind, werden aus ihren Reaktionen die Haupteigenschaften abgeleitet, die dem hypothetischen SO zuzuschreiben sind.

Dem Hauptlaboratorium der J. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen sind wir für die Lieferung von 1 kg Natriumhydrosulfit (95%) zu Danke verpflichtet.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juni 1930

Zur Chemie der adsorptiven Bindung. I.

Von H. KAUTSKY und E. GAUBATZ

Mit 5 Figuren im Text

Die vorliegende Arbeit ist ein erster Versuch, den Einfluß der chemischen Konstitution, also einzelner Bausteine (Atome, Ionen) vergleichbarer Grenzflächen auf die adsorptive Bindung verschieden zusammengesetzter Gasmoleküle festzustellen.

Man ersieht aus der Problemstellung, daß die Wahl des Adsorbens hier das Entscheidende für die Ausführbarkeit solcher Untersuchungen ist.

§ 1. Chemischer und morphologischer Bau der Grenzflächen

Die Adsorbentien:
Siloxen, Mono-, Tri- und Pentabromsiloxen

Die üblichen Adsorbentien, wie Kohle, Silikagel usw., mit großer Oberfläche sind weder chemisch, noch morphologisch definiert. Adsorbentien wie Glimmer und Glas, die LANGMUIR bei seinen Versuchen verwendet hat, besitzen zwar spiegelblanke, äußerlich meßbare Oberflächen, sie sind aber chemisch nicht eindeutig, nicht reaktionsfähig und gestatten nur Isothermenmessungen bei tiefen Temperaturen der geringen Oberfläche wegen.

Um in unserem Sinne einwandfreie, saubere Untersuchungen durchführen zu können, benötigen wir chemisch wie morphologisch definierte Adsorbentien, die einfach gebaute, ausgedehnte Oberflächen besitzen, mannigfache Reaktionsmöglichkeiten bieten und stöchiometrische Oberflächenumwandlungen erlauben.

Stoffe, die diesen Bedingungen weitgehend entsprechen, sind: das Siloxen ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) und seine Derivate (1).

Soweit es nötig ist, soll hier kurz auf die chemische Konstitution, den morphologischen Bau und die chemischen Umwandlungen des Siloxens eingegangen werden. Näher wurden diese Verbindungen und

ihre Eigenschaften in früheren Arbeiten schon besprochen (2). Das Bild für die Zusammensetzung des hochpolymeren Siloxens, das in einer früheren Arbeit zu finden ist (1), wird hier, der räumlichen Anschaulichkeit wegen, passend etwas plastischer dadurch gestaltet, daß wir Kugelmodelle mit den wahrscheinlichsten Wirkungsradien für die Atome und Ionen benutzen.

Die Abstände der Bausteine im Siloxen sind noch nicht röntgenographisch bestimmt, so daß wir keine direkt experimentell gefundenen Abmessungen der Wirkungssphären zur Verfügung haben. Man kann aber aus den experimentell gefundenen Gitterabständen des Calciumdisilicids CaSi_2 (BÖHM und HASSEL) (3) ein Bild für das Siloxen konstruieren, in dem Art, Lage und Größe der Bausteine mit großer Wahrscheinlichkeit den tatsächlichen Werten entsprechen.

Siloxen entsteht ja aus dem Calciumdisilicid bei der Einwirkung von Salzsäure und zwar in der Weise, daß die den Silicidkristall in Schichtendurchziehenden Siliciumsechsring-Netzebenen freigelegt und direkt in einzelne, voneinander unabhängige Siloxenlamellen übergeführt werden (KAUTSKY und BLINOFF) (1).

Fig. 1 veranschaulicht den Bau dieser Siliciumsechsring-Netzebenen nach BÖHM und HASSEL. Die Kreise stellen Siliciumatome dar. Die Mittelpunkte der dunkelgezeichneten Siliciumatome bilden eine Ebene, die ein Ångström unter der Ebene liegt, in welcher die Siliciumatome sich befinden, die durch weiße Kreise dargestellt sind.

Aus der Arbeit von BÖHM und HASSEL lassen sich die Wirkungsradien für das Si aus den Abständen der Atomschwerpunkte des Ca vom Si und von der nächstliegenden Siliciumnetzebene berechnen. Mit Rücksicht darauf, daß zwei benachbarte Si in einem Sechsring nicht in einer Ebene liegen, findet man für das Si einen Wirkungsradius von 1,2 Å, einen Wert, der in bester Übereinstimmung mit dem aus kristallisiertem Si von BRAGG gefundenen Radius für das Si-Atom (= 1,18 Å) in homöopolarer Bindung ist.

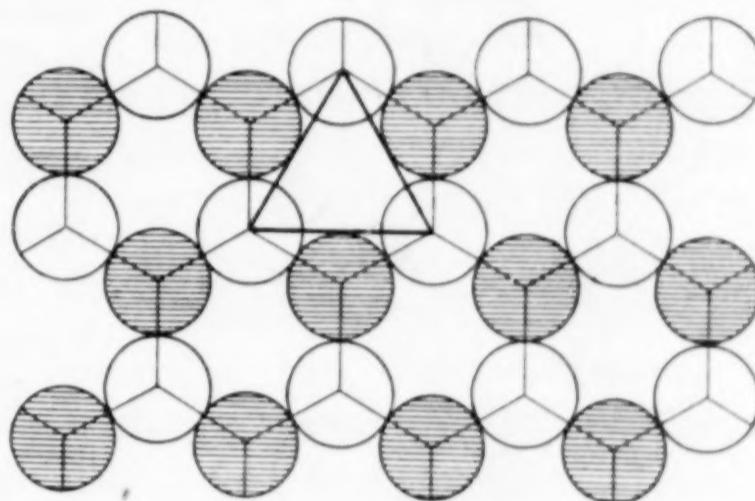


Fig. 1

In Fig. 2 ist ein Teil einer Siloxenlamelle — in der Projektion — schematisch dargestellt. Die kleinen Kreise veranschaulichen die Si, und zwar liegen die schraffierten unter den leeren Kreisen ähnlich wie in Fig. 1; über jedem Si befindet sich ein H-Atom, also haben wir sechs gleichwertige Wasserstoffatome, die in unser Modell der Anschaulichkeit wegen nicht eingefügt sind.

Man kann in einem räumlichen Modell die H-Atome nur so verteilen, daß an jedem Ring drei Wasserstoffatome über (den schraffierten), drei unter (den leeren Kreisen) der Siloxenebene sich befinden. Die großen leeren Kreise bedeuten zweifach negative Sauerstoffionen.

Um die Umwandlung der Siliciumnetzebenen des Calciumdisilicids in Siloxen anschaulich zu machen, betrachten wir die Veränderung, die an einem gesonderten Sechsring vor sich geht. Wenn die Calciumionen des CaSi_2 bei der Säurebehandlung in Lösung gehen, werden sie, wie schon oben erwähnt wurde, durch Wasserstoff ersetzt, so daß an jedes Si des entstehenden

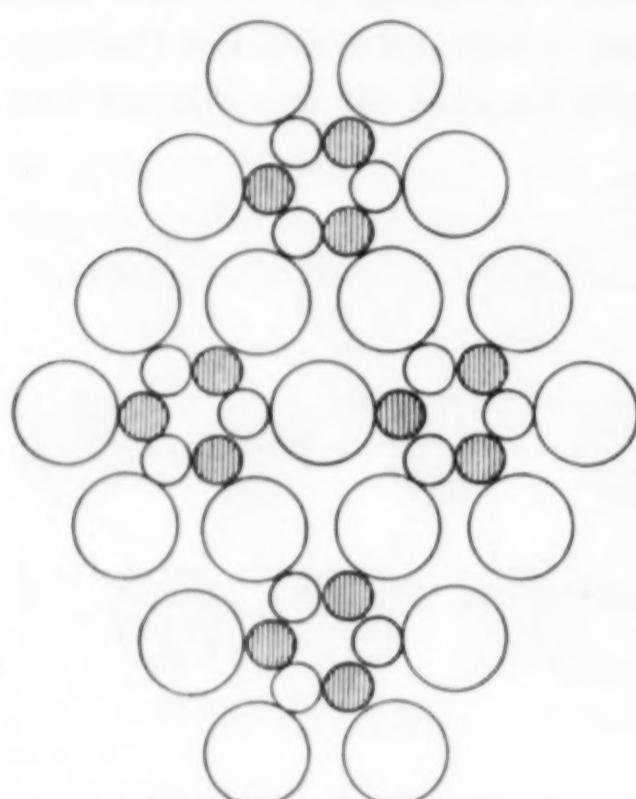


Fig. 2

Siloxens ein Wasserstoff, vermutlich homöopolar gebunden wird. Weiter werden Sauerstoffionen so in das Gitter eingebaut, daß sie Brücken bilden zwischen den einzelnen Siliciumsechsringen, wodurch jedes Si-Atom in ein einfach positiv geladenes Si-Ion umgewandelt wird. Versuchen wir die Siliciumsechsecke so mit Sauerstoffionen zu umgeben, daß keine Aufweitung des ursprünglichen Gitters eintritt, so müssen die Si zusammenschrumpfen, was auch zu erwarten ist, da das einfach positiv geladene Si einen kleineren Radius, als das Si-Atom besitzen muß. Setzt man für die zweifach negativen Sauerstoffionen den Wert $r = 1,32 \text{ \AA}$ ein¹⁾, so

¹⁾ Diese Radianen, besser Wirkungsphären sind den Arbeiten von V. M. GOLD-SCHMIDT (4) entnommen. — Sie beanspruchen in unserem Falle aber keine übergroße Genauigkeit, da wir kein eigentliches Raumgitter haben, das mit dem, aus welchem die Werte für das Sauerstoffion stammen, kongruent wäre.

ergibt sich für das einfach positiv geladene Si-Ion ein Wirkungsradius von 0,7 Å. — Dieser Wert erscheint etwas klein, so daß vielleicht doch eine geringe Aufweitung der Siliciumnetzebenen des Calciumdisilicids durch die Umwandlung in Siloxen zustande kommt. Man kann aber trotzdem sagen, daß die Oberfläche einer Siloxenlamelle die gleiche oder eine etwas größere Oberfläche sein wird, als die entsprechende Siliciumlamelle des Calciumdisilicids.

In den kleinen weißen Blättchen, die uns als sichtbare Substanz zur Verfügung stehen, sind die eben besprochenen, nur molekulär dicken Lamellen zu Stößen — wie Papierblätter — übereinander geschichtet. Jede Lamelle bleibt beiderseitig äußeren Einflüssen: Flüssigkeiten, Gasen, gelösten Stoffen usw. völlig zugänglich. Das Siloxen und auch seine Derivate bestehen also nur aus Grenzflächen¹⁾.

Aus diesem Grunde können wir die Oberfläche für 1 Mol (222,408 g) Siloxen, also die molare Oberfläche, oder für 1 g Siloxen die spezifische Oberfläche berechnen. Da eine Siloxenoberfläche einer Si-Oberfläche aus CaSi_2 mit gleicher Anzahl Si entspricht, läßt sich aus den röntgenographischen Daten des Calciumdisilicids die Oberfläche einer bestimmten Menge Siloxen ermitteln. Die Wasserstoffatome, die nicht in die Lamelle eingebaut sind, sondern darauf liegen, spielen für Oberflächenberechnung keine Rolle. Von den molekularen Rauhigkeiten der Grenzflächen sehen wir ab, da für eine Berechnung nur die ebene Projektion in Betracht kommt.

Die Oberfläche läßt sich folgendermaßen berechnen:

Die Oberfläche von einem Mol Siloxen ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) entspricht, wie schon erwähnt, einer Siliciumsechsringnetzebene des CaSi_2 , die 6 g Atome Silicium enthält. Es müssen beide Flächen der Lamelle berechnet werden, d. h. die molare Oberfläche muß mit zwei multipliziert werden. Diese Flächen sind 1 Å voneinander entfernt und setzen

¹⁾ Die Untersuchungen am Siloxen haben zu dem Begriff der Permutoidstrukturen geführt (5). Es sind dies Strukturen, die aus einzelnen, molekulär dicken Fäden oder Lamellen gebildet werden, die, mehr oder minder unabhängig voneinander, Fremdmolekülen (Gasen, Flüssigkeiten, Lösungen usw.) quantitativ mit allen Gruppen zugänglich sind. Sie entstehen durch Abbau von Kristallen, in denen die Fäden oder Lamellen vorgebildet sind, wie das Siloxen oder durch Aufbau aus Molekülen bei der Polymerisation. Sie sind die allgemeinen oder zumindest die häufigsten Grundtypen der hochpolymeren Stoffe. Das Siloxen ist bisher der einzige hochpolymere Stoff, der eine völlig klar gestellte permutoide Lamellenstruktur besitzt. Eine große Anzahl organischer hochpolymerer Stoffe sind Fadenpermutoide. Auch in der anorganischen Chemie finden sich solche Strukturen. (Abbauprodukte von Asbesten und Glimmern dürften dazugehören; ebenso die Graphitsäure, Permutite usw.)

sich aus gleichseitigen Dreiecken zusammen, wie eines in Fig. 1 besonders hervorgehoben ist. — Für die Berechnung der Fläche eines solchen Dreiecks sind die von BÖHM und HASSEL angegebenen Abstände von Ca zu Si = 3,02 Å und der des Ca zum Mittelpunkt eines darüber oder darunter liegenden Dreiecks = 2,05 Å benutzt worden. Der Flächeninhalt eines solchen Dreiecks ergibt sich daraus zu $F_A = 6,3894 \text{ Å}^2$.

An der Bildung eines Dreiecks sind $\frac{3}{6} = \frac{1}{2} \text{ Si}$ beteiligt.

Folglich beträgt die Fläche für 6 g Atome Si, einem Mol Siloxen entsprechend: $F_{\text{Mol}} = F_A \cdot N \cdot 12 \cdot 2 = 929\,300 \text{ m}^2$.

Die molare Oberfläche des Siloxens ist demnach $929\,300 \text{ m}^2$ und die spezifische Oberfläche (1 g) 5520 m^2 .¹⁾

Diese Zahlen beanspruchen keine absolute Genauigkeit, da, wie schon erwähnt, eine geringe Aufweitung des Siliciumgitters möglich ist.

Die Oberflächengröße des Siloxens und seiner Derivate ist eine ganz außerordentliche, wie wir bei einem Vergleich der spezifischen Oberfläche des Siloxens mit bekannten Adsorbentien, wie Kohle, Silikagel usw. sehen, denn die höchsten Werte für die letztgenannten sind nach bisherigen Ermittlungen etwa 400 m^2 pro 1 g Adsorbens.

In dieser Arbeit können wir natürlich die vielen Tatsachen, die zur Aufstellung der Formel und des ganz besonders einfachen morphologischen Baues des Siloxens geführt haben, nicht bis ins einzelne wiederholen. Vielleicht ist es aber nicht überflüssig, hier nochmals darauf hinzuweisen, daß die Oberfläche des Siloxens auch bei abweichenden Darstellungsbedingungen für gleiche Gewichtsmengen immer die gleiche ist. Die Adsorptionsisothermen einiger wäßriger Fettsäurelösungen sind auch für verschiedene hergestelltes chemisch reines Siloxen praktisch gleich (1).

Das Siloxen dürfte tatsächlich das einzige, in jeder Beziehung definierte Adsorbens sein.

Wir können — und das ist das Wesentliche für diese Arbeit — die Grenzflächen des Siloxens durch einfache, übersichtliche Reaktionen in ebenso definierte, vergleichbare Grenzflächen andersartiger chemischer Zusammensetzung verwandeln.

Die einfachsten, am besten untersuchten Reaktionen des Siloxens sind Substitutionen des Wasserstoffs unter Erhaltung der Ringstruktur

¹⁾ Berichtigung: In der Arbeit von KAUTSKY und BLINOFF und in der 4. Auflage der Capillarchemie von H. FREUNDLICH ist infolge eines Rechenfehlers ein falscher Wert für die spezifische Oberfläche, nämlich 350 qm pro 1 g angegeben.

und des morphologischen Baues. — Bromierungen vor allem lassen sich so durchführen, daß man zu definierten Bromsiloxen verschiedener Substitutionen gelangt.

Es war am Anfang der Untersuchung des Siloxens eine der überraschendsten Tatsachen, daß ein fester, unlöslicher, hochpolymerer Stoff so außerordentlich rasch und glatt substituiert werden kann, gleichsam als wäre er gelöst. Dieses Durchreagieren werden wir bei reaktionsfähigen Stoffen mit Permutoidstruktur immer finden. Doch ist es nicht zweckmäßig, dafür den Ausdruck „permutoide Reaktion“ zu gebrauchen, wie es bei früheren Siloxenarbeiten geschehen ist, und sich auch in der Literatur etwas eingebürgert hat. Es ist besser sie als Reaktionen in Permutoidstrukturen zu bezeichnen, da das Durchreagieren nicht für Permutoide speziell charakteristisch ist. — So werden die kompakten CaSi_2 -Kristalle, wenn auch in längerer Versuchsdauer, durch und durch völlig in Siloxen verwandelt, ohne zwischendurch in Lösung zu gehen.

Auch in konzentrierten Lösungen finden wir Vortäuschungen eines Durchreagierens, wegen des geringen Diffusionswegs z. B. bei der pseudomorphosen Bildung von Aluminiumhydroxyd nach Alaun in konzentriertem Ammoniumhydroxyd oder von AgCl nach NaCl in konzentrierter AgNO_3 -Lösung. Bei diesen Beispielen handelt es sich natürlich nicht im entferntesten um Permutoidstrukturen.

Die Substitution der H-Atome am Siloxen durch Brom ist naturgemäß mit einer Volumenvermehrung verbunden; es nehmen jetzt die großen Br-Ionen die Stelle ein, die früher die kleinen H-Atome inne hatten.

Der Einfluß der stufenweise zunehmenden Bromsubstitution wurde an Hand von spez. Gewichtsbestimmungen untersucht. Wir geben hier das Resultat in einer Kurve wieder (Fig. 3) mit den entsprechenden Werten.

Die spezifischen Gewichte sind also:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3 = 1,58 \\ \text{Si}_6\text{H}_5\text{BrO}_3 = 1,85 \\ \text{Si}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3 = 2,39 \\ \text{Si}_6\text{HBr}_5\text{O}_3 = 2,917 \end{array} \right\} \text{experimentell ermittelt,}$$

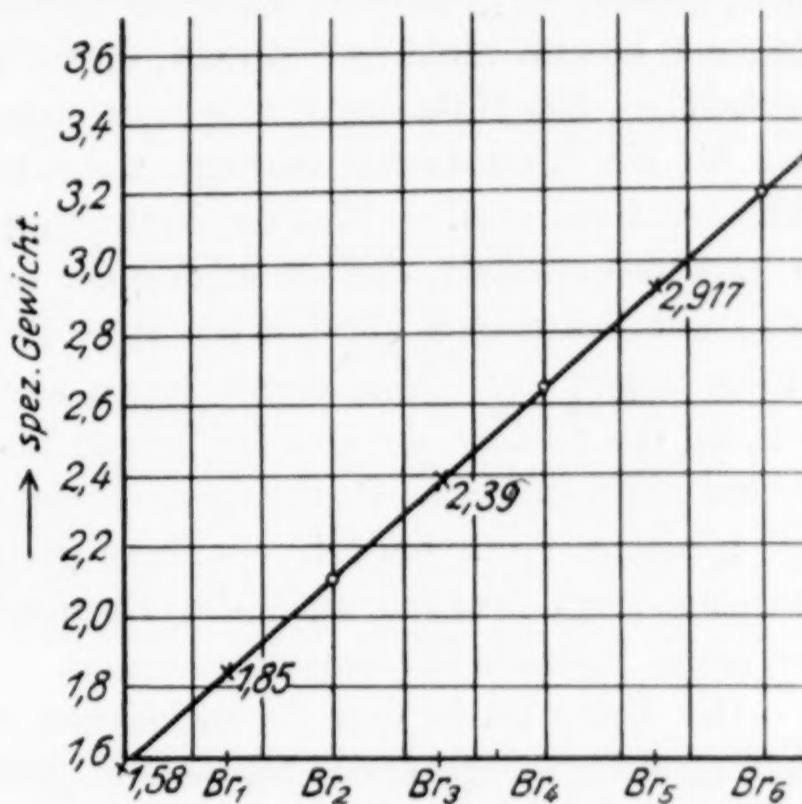


Fig. 3

aus dem linearen Verlauf der spez. Gewichtskurve ergeben sich weiter:

$$\text{Si}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3 = 2,12$$

$$\text{Si}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_3 = 2,65$$

$$\text{Si}_6\text{Br}_6\text{O}_3 = 3,19$$

Der Gang der Messungen wird im apparativen Teil auseinandergesetzt werden.

Diese Messungen zeigen, daß für jedes Brom das spez. Gewicht immer um den genau gleichen Betrag zunimmt, d. h. das Brom wird völlig gleichartig gebunden. Eine Beeinflussung der Bromionen untereinander kommt nicht in Betracht, da die spez. Gewichtskurve linear verläuft. — Mit Hilfe der Kurve kann man natürlich auch ermitteln, was für ein Bromsiloxen vorliegt, wenn man das spez. Gewicht der Substanz bestimmt. — Was die Verteilung der Bromionen anbetrifft, so ist vorauszusehen, daß sie analog der des Wasserstoffs im Siloxen ist; mehr Bromionen als drei auf einer Seite des Siliciumsechsringes hätten wegen der Größe dieser Ionen auch nicht Platz. Eine Aufweitung des Gitters, die erst bei hohem Bromgehalt auftreten würde, kommt nicht in Frage, da die spez. Gewichtszunahme für jedes Brom den gleichen Wert besitzt. — Diese gleichwertige spez. Gewichtszunahme zeigt deutlich auch die Gleichwertigkeit der Bindungsart der sechs Wasserstoffatome im Siloxen.

Das Brom ist in den Bromsiloxenen nicht analog dem Wasserstoff, sondern weitgehend heteropolarer gebunden. Besondere Gründe sprechen dafür: die Hydrolysenprodukte der Bromsiloxene, die intensiv gefärbten Oxysiloxene, verhalten sich im Gegensatz zu den Kiesel säuren wie Basen; die gesamte OH-Gruppe ist durch Säurereste reversibel ersetzbar. Bei den Kiesel säuren bleibt der Sauerstoff der OH-Gruppe unlösbar mit dem Si verbunden, so daß nur Wasserstoffionen abdissoziieren können. Das zweifach positiv geladene Si der Oxy siloxene wirkt eben noch viel weniger polarisierend auf den Sauerstoff der OH-Gruppe, wie das vierfach positiv geladene Si der Kiesel säuren. — Der geringen polarisierenden Wirkung des zweifach positiven Si wegen glauben wir auch eine mehr ionogene Bindung des Broms in den Bromsiloxenen annehmen zu dürfen.¹⁾

Die stufenweise Einführung von Bromionen gibt uns die Möglichkeit, an vergleichbaren Grenzflächen den Einfluß vergleichbarer

¹⁾ Diese Fragen werden vom chemischen Standpunkte demnächst ausführlicher in einer Arbeit von KAUTSKY und HIRSCH behandelt.

Molzahlen solcher Bromionen auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen des Siloxens zu untersuchen.

Für die erste Untersuchung wählen wir als Adsorbentien Siloxen, Mono-, Tri- und Pentabromsiloxen.

Die Herstellung dieser Verbindungen wird im experimentellen Teil kurz angegeben.

§ 2. Das Adsorptiv. Äthan und Kohlensäure

In dieser Arbeit beschränken wir uns auf die Wahl zweier Gase, Äthan und Kohlensäure, wofür folgende Gesichtspunkte maßgebend waren:

1. Chemische Indifferenz der Gase gegenüber dem Siloxen und den Bromsiloxenen.
2. Möglichst große Unterschiede im chemischen Bau, aber möglichst ähnliches physikalisches Verhalten, also nahe beieinander liegende kritische Daten, um den Einfluß der chemischen Konstitution des Adsorptivs herausarbeiten zu können, d. h. einen eventuell auftretenden spez. Einfluß der Konstitution zu finden. — Wenn keine spezifischen Einflüsse vorhanden sind, wäre nach der üblichen Regel, daß Gase, die leichter kondensierbar sind, besser adsorbiert werden, zu erwarten, daß die Kohlensäure etwas besser als das Äthan adsorbiert würde.
3. Die kritische Temperatur der Gase soll so tief sein, daß bei den in Frage kommenden Drucken und Temperaturen keine Kapillarkondensation eintreten kann.
4. Die beiden Gase besitzen keine permanenten Dipole, so daß für die Adsorption im wesentlichen die Polarisation der Moleküle in Frage kommt. Es ist zu erwarten, daß an polaren Oberflächen, wie beim Siloxen, Gasmoleküle von sehr verschiedenem Bau, die kein elektrisches Moment besitzen, eher spezifisch adsorbiert werden, als solche, bei denen die Adsorption überwiegend durch bloße Richtung von Dipolmolekülen zustande kommt.

Die Art der Messungen

Auf der Siloxengrenzfläche dürften es vor allem die Sauerstoffionen der Si-O-S-Bindung sein, die den Hauptanteil der Fähigkeit zu adsorbieren ausmachen werden. Dem die positiven Siliciumionen weitgehend verdeckenden, nicht positiv ionisierten Wasserstoff kommt sicher eine außerordentlich viel geringere Wirkung zu. Die später

wiedergegebenen Messungen sprechen absolut dafür. Wir erinnern hier nur an die Flüchtigkeit der reinen Wasserstoffverbindungen des Si, an die geringen VAN DER WAALS'schen Kräfte, die die Moleküle der Wasserstoffverbindungen gegenseitig auszuüben imstande sind. — Die Adsorption an den SiH-Bindungen kann also nur sehr gering sein. Es wird sich demnach im wesentlichen um die Feststellung handeln: wie verhalten sich Kohlensäure und Äthan gegen die in den Grenzflächen hauptsächlich wirksamen, gleichwertigen, zweifach negativen Sauerstoffionen des Siloxens und weiter gegen eine zunehmende Bedeckung der Siloxenoberfläche durch untereinander gleichartige, ebenfalls negative Bromionen. — Damit kommen wir zur Frage, was eigentlich gemessen wird.

Es handelt sich um die Ermittlung der adsorbierten Mengen Kohlensäure und Äthan bei verschiedenen Gasdrucken und gleichbleibender Temperatur, also um die Aufnahme von Adsorptionsisothermen. Temperatureinflüsse und Adsorptionswärmen sind hier vorläufig noch nicht gemessen worden. — Einer der wichtigsten Punkte bei Absorptionsmessungen ist die Frage, auf welche Mengen oder Oberflächen die Isothermen bezogen werden. — Eindeutig scheint uns nur der Bezug auf vergleichbare Molzahlen der in der Grenzfläche vorhandenen Bausteine zu sein. — Die Angabe der adsorbierten Menge pro Gramm Adsorbens ist für uns völlig wertlos, obwohl wir die spezifische Oberfläche von 1 g Siloxen kennen. Es ist aber ohne weiteres einleuchtend, daß man die Adsorption von 1 g Siloxen nicht mit der an 1 g Pentabromsiloxen vergleichen kann. Die spez. Oberflächen der verschiedenen Verbindungen sind völlig verschieden; nur die molaren Oberflächen sind vergleichbar. Auch das spezifische Adsorptionsvermögen, d.h. die pro Quadratzentimeter adsorbierte Menge ist zu Vergleichen an chemisch verschiedenen Oberflächen nicht sonderlich geeignet, da es nicht nur auf gleichgroße Oberflächen ankommt, sondern auf die Art, Anzahl und Lagerung von Bausteinen, Atome oder Ionen, die ein bestimmtes adsorptives Bindungsvermögen besitzen. Z. B. ist 1 cm² Kohleoberfläche nicht gut mit 1 cm² Siliciumoberfläche zu vergleichen; wohl aber eine Oberfläche, die 12 g Kohlenstoff enthält, mit einer Oberfläche, die von 28 g Silicium gebildet wird. — Da das Siloxen und seine Bromderivate nur aus Oberflächen bestehen, läßt sich diese Betrachtungsweise bei vergleichenden Messungen durchführen und die aus einer bestimmten Einwage gefundenen Isothermen auf vergleichbare molare Mengen umrechnen. Übrigens handelt es sich gerade in diesem Falle, wo die Oberflächen durch die

Substitutionen kaum wesentlich geändert werden, auch gleichzeitig um Messungen von Isothermen an gleichgroßen Oberflächen verschiedener, chemisch einheitlicher Stoffe, also an äquimolaren Grenzflächen. Äquimolare Grenzflächen, sind demnach Grenzflächen die ein Grammol der entsprechenden Substanz enthalten. Ein Grammol ist hier die Anzahl Gramm, die dem Molekulargewicht von Siloxen oder den Bromsiloxenen der einfachen Formel $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$ ($= 222,408 \text{ g}$), bzw. Monobromsiloxen $\text{Si}_6\text{H}_5\text{BrO}_3$ ($= 301,32 \text{ g}$), Tribromsiloxen $\text{Si}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{O}_3$ ($= 459,144 \text{ g}$) und Pentabromsiloxen $\text{Si}_6\text{HBr}_5\text{O}_3$ ($= 615,96 \text{ g}$) entsprechen. Es wird später gezeigt werden, daß diese aus der Grenzfläche herausgegriffenen Einheiten nicht als Ganzes adsorptiv wirksam sind. Wir vergleichen tatsächlich nur die Anzahl, die Art und die räumliche Verteilung der in der Oberfläche befindlichen Ionen und Atome in ihrer Wirkung auf die Gasmoleküle. Haben wir aber vergleichbare Mengen irgendwelcher Art, so sind die einzelnen Bausteine in jeder Beziehung auch in vergleichbaren Mengen vorhanden.

§ 3. Ergebnisse der Messungen.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Fig. 4 wiedergegeben.

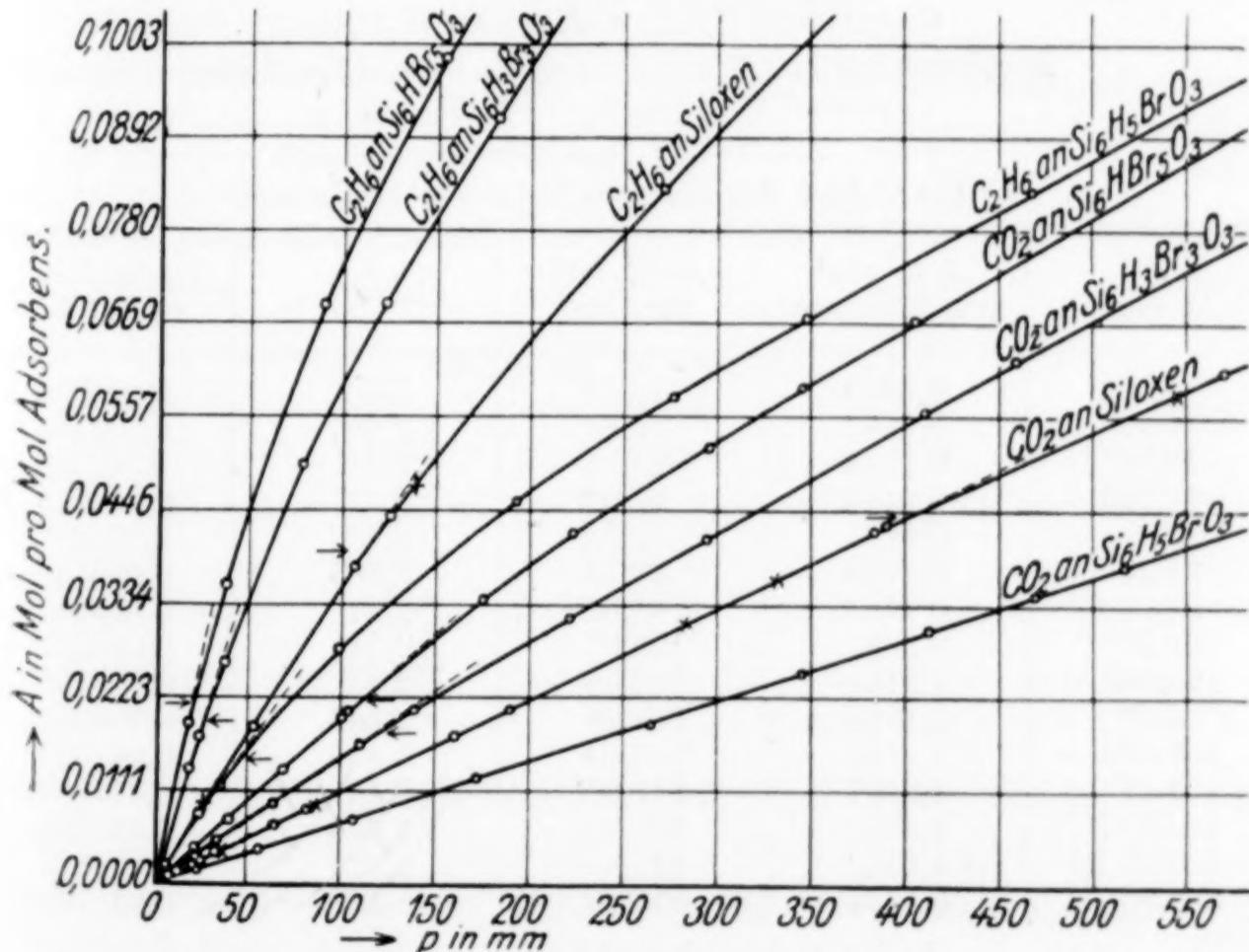


Fig. 4

Es sind acht Kurven. Die dazugehörigen Angaben und Zahlenwerte sind in den Tabellen 1—8 zu finden. Zunächst betrachten wir

die Kurven. Auf der Ordinate sind die pro Mol Adsorbens aufgenommenen Mengen Gas in Molen angegeben. Die Abszisse enthält die dazugehörigen Drucke in Millimeter Hg. Die vier oberen Kurven stellen die Isothermen für die Äthanadsorption an Siloxen und den drei Bromsiloxenen dar. Die vier unteren Kurven zeigen das Entsprechende für die Kohlensäureadsorption.

Zur Erklärung der Tabellen ist folgendes zu sagen: die Isothermen sind alle bei der Temperatur von $20^\circ \pm 0,002^\circ$ gemessen. Die Angaben in Kubikzentimeter beziehen sich auf Kubikzentimeter Gas bei 0° und 760 mm. Über den zusammengehörenden Zahlenreihen ist immer zuerst das Adsorbens angegeben, seine Formel, Molekulargewicht, spez. Gewicht und molare Oberfläche. Weiter das Adsorptiv und darunter die gefundenen Zahlenwerte; a) im linearen, b) im nichtlinearen Teil. Die Reihen gliedern sich folgendermaßen: P ist der im Gasraum herrschende Gleichgewichtsdruck in Millimeter. Die nächsten zwei Reihen geben die adsorbierten Mengen an, einmal pro Einwage und das andere Mal pro Mol Adsorbens. In der vierten Reihe befinden sich die Verhältniswerte A/P , die im linearen Teil, wo die adsorbierte

Tabelle 1
Gasadsorption an Siloxen $\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$
Molekulargewicht = 222,408; spez. Gewicht = 1,58;
molare Oberfläche = 930000 qm
Adsorptiv: Kohlensäure
a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm^3 pro Einwage	A in cm^3 pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
5,984	0,0840	14,72	2,46	0,000738
10,56	0,1487	26,07	2,467	0,001164
10,68	0,1534	26,88	2,51	0,001200
17,376	0,2448	42,90	2,47	0,001915
23,114	0,3294	57,72	2,497	0,002577
31,20	0,4460	78,15	2,505	0,003489
33,00 R	0,4657	81,61	2,47	0,003643
61,59	0,8861	155,27	2,51	0,006932
79,76	1,1154	195,45	2,45	0,008725
84,00	1,1825	207,20	2,467	0,009250
107,034	1,5124	265,00	2,476	0,011830
157,81	2,2357	391,80	2,48	0,017900
280,09 R	3,9731	696,20	2,485	0,031080
328,25 R	4,6413	813,30	2,477	0,036310
380,80	5,3425	936,20	2,458	0,041795
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
539,26 R	7,3422	1286,50	2,36	0,056380
565,80	7,7378	1356,0	2,39	0,060540
655,34	8,7622	1533,4	2,34	0,068540
700,97	9,2905	1628,0	2,32	0,072680

Tabelle 2
Adsorptiv: Äthan

a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	pro Mol A in Mol
5,933	0,2766	48,47	8,169	0,002164
22,11	1,0149	117,84	8,044	0,005261
25,62 R	1,1903	208,60	8,14	0,009312
29,80	1,4006	245,43	8,23	0,010955
52,62	2,4504	429,40	8,15	0,019170
105,58	4,7924	839,80	7,96	0,03749
105,06 R	4,790	839,40	7,99	0,03745
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
124,93	5,5638	974,90	7,80	0,04352
136,00 R	6,0100	1053,10	7,74	0,04701
269,51	10,5249	1844,30	8,84	0,08234
458,30	15,6827	2748,00	6,00	0,12269
584,90	18,5232	3251,00	5,56	0,14513

Tabelle 3
Gasadsorption an Monobromsiloxen Si₆H₅BrO₃
Molekulargewicht = 301,32; spez. Gewicht = 1,85;
molare Oberfläche = 930000 qm; Einwage = 0,8578 g

Adsorptiv: Kohlensäure

a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in am ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
20,95	0,1045	36,71	1,752	0,001639
23,92	0,1189	41,77	1,746	0,001865
54,80	0,2733	96,00	1,751	0,004286
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
105,52	0,4992	175,40	1,66	0,007831
168,50	0,8042	282,50	1,676	0,01261
262,40	1,2405	435,75	1,66	0,01946
342,00	1,5890	558,16	1,63	0,02492
408,80	1,8713	657,30	1,61	0,02934
464,40	2,1394	751,50	1,62	0,03355
510,63	2,3984	842,50	1,63	0,03761
670,50	3,1510	1106,80	1,65	0,04941
685,10	3,1667	1112,37	1,62	0,04966

Menge dem Druck proportional ist, konstant sein müssen. Die letzte Reihe enthält die adsorbierte Menge in Molen Gas pro Mol Adsorbens. Diese Werte sind für die Kurven in Fig. 4 verwendet worden.

Die Zahlen, die mit einem R bezeichnet sind, wurden rückwärts — von hohen zu niederen Drucken gehend — gemessen, um sicher zu sein, daß es sich um definierte Gleichgewichte handelt. Das ist auch der Fall.

Tabelle 4
Adsorptiv: Äthan
a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
19,93	0,4443	156,10	7,83	0,006969
23,61	0,5283	185,60	7,86	0,008286
33,63	0,7659	269,04	7,99	0,01201
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
98,97	1,7736	623,00	6,30	0,02781
192,40	2,9050	1020,40	5,30	0,04555
276,20	3,6867	1295,00	4,69	0,05781
348,70	4,2855	1505,40	4,32	0,06721
463,50	5,1941	1824,54	3,94	0,08145
548,30	5,8590	2058,00	3,75	0,09188

Tabelle 5
Gasadsorption an Tribromsiloxen Si₆H₃Br₃O₃
Molekulargewicht = 459,144 g; spez. Gewicht = 2,39;
molare Oberfläche = 930 000 qm; Einwage = 2,6477 g

Adsorptiv: Kohlensäure

a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
19,87	0,4082	70,79	3,56	0,003161
31,95	0,6456	111,95	3,504	0,004998
60,73	1,2292	213,16	3,51	0,009516
108,83	2,1683	376,00	3,46	0,016785
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
136,70	2,6857	465,70	3,41	0,02079
220,30	4,0259	698,13	3,17	0,03116
290,80	5,2797	915,50	3,15	0,04087
352,60	6,3500	1101,20	3,12	0,04916
406,50	7,2674	1260,30	3,10	0,05626
454,70	7,9842	1384,65	3,04	0,06182
496,44	8,5964	1490,70	3,00	0,06655
640,40	10,7337	1861,40	2,91	0,08305

Tabelle 6
Adsorptiv: Äthan
a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
16,805	1,7525	303,90	18,09	0,01357
21,48	2,2727	394,10	18,35	0,01759

Tabelle 6 (Fortsetzung)

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
35,27	3,3597	582,60	16,52	0,02601
77,11	6,3534	1101,80	14,29	0,04919
121,03	8,8275	1531,00	12,65	0,06835
179,38	11,6873	2026,70	11,30	0,09048
238,38	13,9486	2418,80	10,15	0,10800
293,40	15,8705	2752,00	9,38	0,12286
346,30	17,3907	3016,00	8,71	0,13465
479,20	20,8003	3607,00	7,53	0,16103
512,40	21,6636	3757,00	7,33	0,16773
660,10	24,7815	4297,00	6,51	0,19183

Tabelle 7

Gasadsorption an Pentabromsiloxen Si₆HBr₅O₃

Molekulargewicht = 615,96 g; spez. Gewicht = 2,917;

molare Oberfläche = 930000 qm; Einwage = 1,979 g

Adsorptiv: Kohlensäure

a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
20,00	0,2941	91,54	4,577	0,004087
20,16	0,2952	91,88	4,56	0,004102
23,40	0,3365	104,73	4,48	0,004675
37,56	0,5526	180,10	4,55	0,00804
67,23	0,9802	305,10	4,54	0,01362
99,80	1,4369	447,20	4,48	0,01996
100,87	1,4608	454,70	4,51	0,02030

b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils

148,00	2,1014	654,10	4,42	0,02920
172,80	2,4334	757,40	4,38	0,03381
220,50	3,0150	938,40	4,26	0,04189
296,66	3,9262	1222,00	4,12	0,05455
348,10	4,1116	1279,70	3,68	0,05713
407,40	4,7707	1485,00	3,65	0,06630
647,10	7,0795	2203,45	3,41	0,09837

Tabelle 8

Adsorptiv: Äthan

a) Im Gebiet des linearen Teils der Isotherme

P in mm	A in cm ³ pro Einwage	A in cm ³ pro Mol	A/P	A in Mol pro Mol
10,06	0,7873	245,062	24,36	0,01021
17,31	1,3448	418,50	24,17	0,01868

Tabelle 8 (Fortsetzung)

<i>P</i> in mm	<i>A</i> in cm ³ pro Einwage	<i>A</i> in cm ³ pro Mol	<i>A/P</i>	<i>A</i> in Mol pro Mol
b) Im Gebiet des nichtlinearen Teils				
37,19	2,5706	800,10	21,51	0,03572
89,42	4,9217	1532,0	17,13	0,06839
151,90	7,0257	2186,70	14,40	0,09762
224,57	8,8230	2746,0	12,23	0,12260
290,65	10,2889	3202,0	11,02	0,14295
472,54	13,2641	4128,30	8,74	0,1843
510,40	13,9037	4328,0	8,48	0,1932
683,46	16,4554	5122,0	7,49	0,2287
692,15	16,7065	5200,0	7,50	0,23214

Die Kurven beziehen sich alle auf molare Mengen Adsorbens. Nach dem früher Auseinandergesetzten ist die molare Oberfläche bei sämtlichen Adsorbentien konstant. Die Unterschiede in der Absorption, die sich in der Lage und in der Form der Kurve zeigen, beruhen demnach nicht auf Änderung der geometrischen Oberflächengröße, sondern rein auf Unterschieden im chemischen Bau der Oberflächen und der adsorbierten Gase.

Zur Darlegung der Versuchsergebnisse wollen wir uns vorläufig, soweit dies zweckmäßig ist, einfacher, anschaulicher Vorstellungen bedienen, die sich aus den Versuchen von LANGMUIR, VOLLMER u. a. herleiten. Die auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle werden nicht einfach reflektiert, sondern verweilen einige Zeit in der Oberfläche (Verweilzeit). Dieses Verweilen ist nicht als ein direktes Festgehalten werden der Gasmoleküle aufzufassen; sie verändern vielmehr dauernd ihre Lage unmittelbar auf der Oberflächenschicht unter dem Zwang anziehender Kräfte. Wir stellen also fest, inwieweit der chemische Bau der Oberfläche und der gewählten Gase diese Verweilzeit der Moleküle in den Grenzflächen beeinflussen.

Allen Kurven gemeinsam ist ein geradliniger Anfangsteil und eine Krümmung, die je nach der Art des Adsorbens und des Adsorptivs bei verschiedenen *A*- und *P*-Werten deutlich zu werden beginnt und die bei den gemessenen Drucken weit von einer Sättigungskurve entfernt ist. Im geradlinigen Teil der Isotherme gilt die Beziehung $A = k \cdot P$ — die adsorbierte Menge ist proportional dem Gasdruck. — Die Gasmoleküle in der Grenzfläche sind so weit unabhängig voneinander, daß sie sich praktisch wie im idealen Gaszustand verhalten. Bei einer Dichte des Gases in der Oberfläche, bei welcher die Krümmung deutlich hervortritt, wo also *A* weniger als proportional mit dem Druck zunimmt, ist ein, wenn auch anfänglich geringer Einfluß

der Gasmoleküle untereinander vorhanden, der sich mit zunehmendem Druck steigert. Als Ursachen kommen in Betracht: die Raumver-sperrung durch die schon adsorbierten Moleküle und besonders Kraft-wirkungen, die die Gasmoleküle aufeinander ausüben. Die Moleküle sind in der Grenzfläche in einem anderen Zustand wie im Gasraum; an der Grenzfläche sind sie unter dem Einfluß der Oberflächen-bausteine polarisiert, sind im Durchschnitt gleichartig gerichtet, so daß sich abstoßende Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen geltend machen können.

Spezifische Adsorption

Betrachten wir die Lage der Kurven, ohne ihre spezielle Form zu berücksichtigen, so fällt besonders auf, daß das Äthan vom Siloxen, wie auch von den Bromsiloxen immer entsprechend stärker adsorbiert wird, als die Kohlensäure an den gleichen Substanzen. Für einen solchen Vergleich sind die Konstanten A/P der linearen Teile der in Frage kommenden Isothermen zu verwenden. — Dieses Verhältnis Kohlensäure:Äthan beträgt z. B. beim Siloxen 2,49:8,14, bei den Bromsiloxenen steigt es mit zunehmender Bromsubstitution auf 4,5:24,2 beim Pentabromsiloxen an.

Nach der Regel, daß die leichter kondensierbaren Gase im allgemeinen besser adsorbiert werden, wäre ein umgekehrtes Verhalten, eine stärkere Adsorption der Kohlensäure zu erwarten. Weiter stehen die Ergebnisse auch im Widerspruch mit Adsorptionsmessungen von Äthan und Kohlensäure an Titansäure und entwässertem Chabasit, von denen die Kohlensäure im Vergleich stärker aufgenommen wird, wie das Äthan:

Titansäure pro 1 g bei 20° u. 760 mm (BISCHOFF u. ADKINS) (6)

für Kohlensäure	17,3 cm ³
für Äthan	9,3 cm ³ .

Chabasit (bei denselben Bedingungen) (O. SCHMID) (7)

für Kohlensäure	105 cm ³
für Äthan	47 cm ³ .

Worauf kann man dieses entgegengesetzte Verhalten der beiden Gase gegenüber dem Siloxen und den Bromsiloxenen zurückführen?

Betrachten wir die unmittelbar an der Oberfläche liegenden Bau-steine, so zeigt sich, daß sowohl bei der Titansäure als auch beim Cha-basit positive Ionen aus der Grenzfläche herausragen; im ersten

Fall positive Wasserstoffionen, im zweiten Fall Metallionen, die bekanntlich durch andere Metallionen austauschbar sind. — Beim Pentabromsiloxen ist die Oberfläche praktisch vollständig mit negativen Bromionen bedeckt. Die Beobachtung der gleichen spezifischen Wirkung auf Kohlensäure und Äthan beim Siloxen ist in bester Übereinstimmung mit unserer früheren Angabe, daß im Siloxen im wesentlichen die zweifach negativen Sauerstoffionen adsorptiv wirksam sind. Wir glauben, die spezifische Adsorption beider Gase auf das Vorhandensein **verschieden** geladener Ionen in den verschiedenen Grenzflächen zurückführen zu dürfen.

Die Stärke der adsorptiven Bindung eines Gasmoleküls an einer Oberfläche, die Ionen als Bausteine enthält, ist demnach ganz wesentlich durch das Vorzeichen der Ladung der Ionen bedingt. Die Wirkung der Oberflächenionen wird natürlich außer von dem Vorzeichen der Ladung ganz besonders von der Größe der Ladung, dem Radius und der speziellen Bindungsart der Ionen abhängen. Ob ein Gasmolekül durch positive oder negative Ionen fester gebunden wird, hängt ganz von der Konstitution desselben ab. Äthan wird durch negative Ionen wie sie an der Oberfläche des Siloxens oder der Bromsiloxene vorliegen, stärker gebunden als durch die positiven Ionen auf der Oberfläche von Titansäure und Chabasit. Das umgekehrte Verhalten zeigt die chemisch völlig davon verschiedene Kohlensäure. — Die Ionen bewirken eine Polarisation der Gasmoleküle. Man kann diese Wirkung als eine Lockerung der homöopolaren Bindung in den Gasmolekülen auffassen, also z. B. beim Äthan als ein Positiverwerden des Wasserstoffs durch die adsorptive Bindung. Bei der Wechselwirkung zwischen neutralen Gasmolekülen und Oberflächenionen kann demnach eine starke spezifische Adsorption auftreten. In nächster Zeit werden wir den Einfluß des Ladungsvorzeichens in der Weise prüfen, daß wir die Adsorption von Gasen an einer Kieselsäure bestimmen, die durch Oxydation aus Siloxen unter Erhaltung der Struktur entsteht. Diese Isothermen sollen dann mit den in dieser Arbeit gewonnenen verglichen werden; ebenso werden die Adsorptionsisothermen dieser Gase an einer sauberen, nicht polaren Kohleoberfläche aufgenommen und an Permutiten mit verschiedenen Metallionen.

Die hier gefundene Adsorption gehört einer besonderen Art spezifischer Adsorption an. Es ist zu erwarten, daß vor allem bei komplizierter gebauten adsorbierten Molekülen, bei denen die einzelnen Liganden sehr verschieden sind, nicht nur die Art und Anzahl der

einzelnen Grenzflächenbausteine maßgebend für die Adsorption sein wird, sondern auch die Anordnung derselben.

Das Kurvenbild zeigt, daß die Adsorption an Siloxen und den Bromsiloxenen trotz der ungeheuren Oberfläche ziemlich schwach ist. Liegt das Wesen der Adsorption in einer Polarisierung der Gasmoleküle, dann ist diese geringe Adsorption verständlich. Die in diesen Oberflächen vorhandenen negativen Ionen üben erfahrungsgemäß nur eine geringe polarisierende Wirkung auf nahestehende Moleküle aus. Es ist zu erwarten, daß bei einer Bedeckung derselben Oberfläche mit positiven Ionen die adsorptive Bindefähigkeit der Grenzfläche außerordentlich gesteigert wird.

Der Einfluß der Konstitution

Bei der Betrachtung der Isothermen von Äthan und Kohlensäure an nichtsubstituiertem Siloxen ist ganz besonders auffallend der ungewöhnlich lange, bis in hohe Drucke linear verlaufende Anfangsteil der Kurven. Es galt bisher immer als eine gewisse Schwierigkeit, diesen linearen Teil festzustellen, und zwar deshalb, weil er nur im Bereich sehr geringer Drucke auftrat.¹⁾

Aus dem langen geradlinigen Anfangsteil ersehen wir die besondere Sauberkeit der Siloxengrenzfläche. Man hat häufig für die schon bei geringen Anfangsdrucken beginnende Krümmung, die bei den meisten Adsorptionsisothermen, z. B. an Silikagel, Kohle usw., gefunden wurde, gewisse aktive Stellen in den Adsorbentien verantwortlich gemacht. Jedenfalls treten solche bei den Siloxenen nicht in Erscheinung.

Die Verweilzeit der Moleküle ist bei gleichem A beim Äthan wesentlich größer als bei der Kohlensäure. Es sind bei der Kohlensäure viel höhere Gasdrucke erforderlich, um zu gleicher Dichte der Gasmoleküle in der Grenzfläche, wie beim Äthan zu gelangen. Die Adsorption der Kohlensäure ist also viel geringer, als die des Äthans. Trotzdem ist der Krümmungsbeginn (durch Pfeile kenntlich gemacht) der Kurven beider Gase, also die Beeinflussung der Gasmoleküle untereinander bei ungefähr gleichen Belegungsdichten zu beobachten. Bei dem wesentlich stärker adsorbierbaren Äthan krümmt sich die Kurve mit zunehmendem Druck etwas stärker, wie bei

¹⁾ Wir möchten hier auf die Resultate hinweisen, die MAGNUS an gereinigter Kohle erhalten hat (14).

der Kohlensäure, so daß sich bei hohen Drucken die Kurven einander nähern.

Ein Vergleich der gesamten Kurven zeigt: daß mit zunehmender Bromsubstitution die Adsorption beider Gase größer wird — mit Ausnahme des Monobromsiloxens, dessen Isotherme weit unter der Siloxen-
isotherme liegt. Dieses besondere Verhalten des Monobromsiloxens wird später besprochen, ferner daß bei den Bromsiloxenen der geradlinige Anfangsteil ganz außerordentlich verkürzt ist, die Krümmung schon bei viel geringeren Drucken auftritt, als bei den entsprechenden Siloxenkurven, so daß der Einfluß des Broms leicht in allen drei Bromsiloxenisothermen zu erkennen ist. Mit einer Verkürzung des geradlinigen Teiles ist eine stärkere Krümmung des gesamten nicht-geradlinigen Teiles verknüpft. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Veränderungen der Isothermen durch die Bromsubstitution bei Kohlensäure und Äthan symbat sind. Die Unterschiede sind bei dem stärker adsorbierbaren Äthan deutlicher ausgeprägt, als bei der Kohlensäure.

Für gleiche Verbindungen liegt der Krümmungsbeginn merkwürdigerweise für Äthan und Kohlensäure immer bei entsprechenden *A*-Werten, d. h. bei gleicher oder zumindest sehr ähnlicher Belegungsdichte, gerade so wie beim Siloxen. Theoretische Vorstellungen, die sich an diese Tatsachen knüpfen, sollen in einer der nächsten Arbeiten an Hand eines größeren experimentellen Materials mitgeteilt werden.

Die Oberflächengröße wird durch die Bromierung sicher nicht geändert, so daß die *A*-Werte die Dichte der Gasmoleküle auf der molaren — für alle Verbindungen gleichgroßen — Oberfläche angeben. Die Lage der Abbiegungsbereiche bei den verschiedenen Adsorbentien, die naturgemäß keine scharfdefinierten Punkte sind, scheinen also charakteristisch für den chemischen Bau des betreffenden Adsorbens und weniger abhängig vom Adsorptiv zu sein.¹⁾ Nachdem diese Abbiegungsstellen an gleichgroßen Grenzflächen bei ganz verschiedenen Oberflächenbedeckungen auftreten, kann man nicht den Grad der Oberflächenbedeckung — also die Raumversperrung — für die beginnende Beeinflussung der Moleküle untereinander verantwortlich machen. Vielleicht darf man zur Erklärung dieser Tatsachen die ab-

¹⁾ Diese Feststellung bleibt vorläufig natürlich so lange auf diese beiden Gase beschränkt, als nicht weitere Adsorptionsisothermen mit anderen Gasen gemessen sind, was allerdings in Aussicht genommen ist.

stoßenden Kräfte, die zwischen den polarisierten, gleichgerichteten Molekülen auftreten, heranziehen. Das bedeutet, daß mit zunehmender Bindungsfestigkeit einer Moleküleart, die von dem Charakter der Oberflächenbausteine abhängt, eine Zunahme der abstoßenden Kräfte auftreten würde, die ein früheres Abbiegen vom geradlinigen Teil zur Folge hätte.

Wenn wir das Verhalten eines Gases an Oberflächen mit verschiedenen starkem adsorptivem Bindungsvermögen betrachten, werden wir immer finden, daß die Isothermen für stärker adsorbierende Oberflächen schon bei geringeren Belegungsdichten abbiegen und im weiteren Verlauf der Isothermen stärker gekrümmmt sein werden.

Für eine schwache Bindefähigkeit der Grenzfläche wird also ein bis in hohe Drucke gehender linearer Verlauf und eine schwache Krümmung der Isothermen charakteristisch sein; für eine starke Bindefähigkeit eine starke Krümmung, die schon bei geringen Drucken auftritt. Bei nicht einheitlichen Oberflächen werden immer die Bausteine, die die stärkste polarisierende Wirkung auf die Gasmoleküle ausüben, maßgebend für den Beginn und die Stärke der Krümmung sein.

Der Einfluß der Konfiguration

Nach dem eben Dargelegten ist es unverständlich, daß die Isothermen des Monobromsiloxens weit unter den Siloxenkurven liegen. Die geometrische Oberfläche ist die gleiche wie bei dem Siloxen. Das eingeführte Brom sollte also die adsorptive Bindefähigkeit der Grenzfläche nur verstärken. Zerlegen wir gedanklich die Monobromsiloxenoberfläche in zwei Anteile: eine reine Siloxenfläche und eine geschlossene Pentabromsiloxenoberfläche, dann müßten sich die Isothermen in diesem Falle zerlegen lassen in eine Siloxenisotherme, d. h. in eine der gemessenen Siloxenisotherme affine Kurve und in eine Pentabromsiloxenisotherme, die nur den fünften Teil der am Pentabromsiloxen gemessenen Isotherme beträgt. Man kann die Monobromsiloxenisotherme ganz gut in eine Bromkurve und eine Siloxenkurve graphisch zerlegen, aber es zeigt sich bei dieser Zerlegung, daß die affine Bromkurve höher liegt, als einem Fünftel der Pentabromkurve entspricht. Das eine Brom im Monobromsiloxen ist demnach viel wirksamer als ein Brom des Pentabromsiloxens. Im

Gegensatz dazu wurde das Siloxen in seiner Wirksamkeit auf weniger als die Hälfte herabgedrückt.

Man sieht, daß hier ein außerordentlicher Einfluß der Konfiguration — der Anordnung — der Bausteine vorhanden ist.

Diese Wirkung des Broms steht vermutlich im Zusammenhang damit, daß die großen Bromionen auf die Grenzfläche gelagert sind, d. h. aus dieser herausragen und in einem weiteren Bereich die Siloxenoberfläche abschirmen¹⁾.

Beim Tribromsiloxen finden wir bei der Zerlegung der Kurven ganz ähnliche Verhältnisse wie beim Monobromsiloxen. Auch hier ist die Wirkung des Broms auf ein Bromion berechnet, stärker als beim Pentabromsiloxen, aber geringer als die des einen Brom im Monobromsiloxen. Die Siloxengrenzfläche ist ebenfalls weitgehend unwirksam geworden. Die Adsorption hängt also sehr vom Verteilungszustand der Bromionen in der Grenzfläche ab. Die Beeinflussung der adsorbierten Gasmoleküle untereinander ist aber bei den weniger substituierten Bromsiloxenen kleiner, wie aus der Lage der Abbiegungsbereiche hervorgeht. Den Krümmungsbeginn findet man bei den geringer Substituierten bei etwas höheren Gasdrucken. Der Polarisationszustand der Moleküle wird eben an verschiedenen Stellen einer nicht homogen adsorbierenden Grenzfläche verschieden sein. Daß das Pentabromsiloxen nur noch die Wirkung der Bromionen zeigen wird, ist naheliegend: die Bedeckung der Siloxengrenzfläche ist eine sehr weitgehende und der Anteil des Siloxens an der Adsorption muß hier praktisch völlig verschwunden sein.

Das Siloxen dürfen wir bezüglich der Adsorption auch nicht als eine homogene Grenzfläche auffassen, obwohl es chemisch und morphologisch einheitlich ist. Die hauptsächlich wirksamen Sauerstoffionen sind darin in einer eigenartigen Verteilung vorhanden: in Form eines weitmaschigen Netzwerkes. Ferner haben wir hier den merkwürdigen Fall, daß ein und dasselbe Sauerstoffion gewissermaßen in zwei Grenzflächen wirksam ist, da es sowohl der Ober-, als auch der Unterseite derselben Siloxenlamelle angehört. Bei den Permutoidstrukturen findet man eben ganz besondere Verhältnisse, die in mancher Beziehung dem Lösungszustand sehr nahestehen. Das wird noch deutlicher, wenn man von Blättchenpermutoiden zu Fadenpermutoiden übergeht.

¹⁾ Wir werden demnächst in einer ausführlichen Arbeit den Einfluß der Verteilung der Bromionen im Siloxen auf die adsorptive Bindung behandeln.

Eines der wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die Einsicht, daß definierte Grenzflächengröße und einheitliche chemische Zusammensetzung der Oberfläche in keiner Weise mit einer einheitlichen adsorptiven Wirksamkeit der Grenzfläche zu verknüpfen ist.

Art und Verlauf der Adsorption hängt ganz davon ab, welche Bausteine, z. B. positive oder negative Ionen oder Atome, die Oberfläche zusammensetzen. Die adsorptiv wirksamen Oberflächen ergeben sich aber nicht einfach durch Addition der Flächenanteile der wirksamen Grenzflächenbausteine, sondern der Verteilungszustand und die spezielle räumliche Konfiguration ist sehr ausschlaggebend. — Auch für die Gasmoleküle wird ähnliches gelten; dafür bietet uns schon die spezifische Adsorption von Äthan und Kohlensäure an Siloxen ein Beispiel.

Vielleicht kann man von dieser Seite her den Fragen katalytischer Oberflächenvorgänge näher kommen. Das Siloxen mit seinen großen chemisch und morphologisch definierten, reaktionsfähigen Grenzflächen bietet ausgedehnte Möglichkeiten katalytische Vorgänge und vor allem Übertragungen von Licht und chemischer Energie an Grenzflächen, wie es z. B. bei der Chemilumineszenz (8) ausgeführt wurde, zu untersuchen. Der Reiz solcher Probleme liegt ganz besonders in ihren Beziehungen zu biologischen Vorgängen. Wir glauben mit diesen Untersuchungen über die Adsorption, die auch auf Lösungen ausgedehnt werden, eine notwendige Vorarbeit für die zukünftige Bearbeitung dieser Fragen zu leisten.

Auf die allgemeinen Theorien der Adsorption gehen wir hier nicht ein: es handelt sich in dieser Arbeit nicht um eine Prüfung der Adsorptionstheorien an den gewonnenen Isothermen, was natürlich ohne weiteres möglich wäre, sondern lediglich um experimentelle Feststellungen und Vergleiche. Wie immer bei chemischer Betrachtungsweise, lösen sich auch hier die rein schematischen Vorstellungen in eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf, die im Anfang eine sehr individuelle Behandlung erfordert. — Die hier ausgeführten Untersuchungen sind ein bescheidener Anfang mit einigen Ausblicken auf eine weitere Entwicklung; es war ja vor allem nötig, erst die Bedingungen zu sauberen Messungen zu schaffen. Die wenigen Messungen geben natürlich noch keine ernsthafte Möglichkeit, allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten aufzufinden. Die Wechselwirkungen zwischen Grenzflächenbausteinen und Gasmolekülen sind so subtil und mannigfaltig, daß

sich die Erscheinungen von vornherein nicht ohne weiteres unter einem Gesichtspunkt vereinigen lassen.

§ 4. Apparative Teil

Zur Aufnahme der Isothermen war es nötig, die Temperatur innerhalb sehr enger Grenzen konstant zu halten. Deshalb wurde die ganze Apparatur (Fig. 5) in einen gut isolierten Thermostaten eingebaut. Die Vorderwand dieses Thermostaten besteht aus einer Spiegelglas-

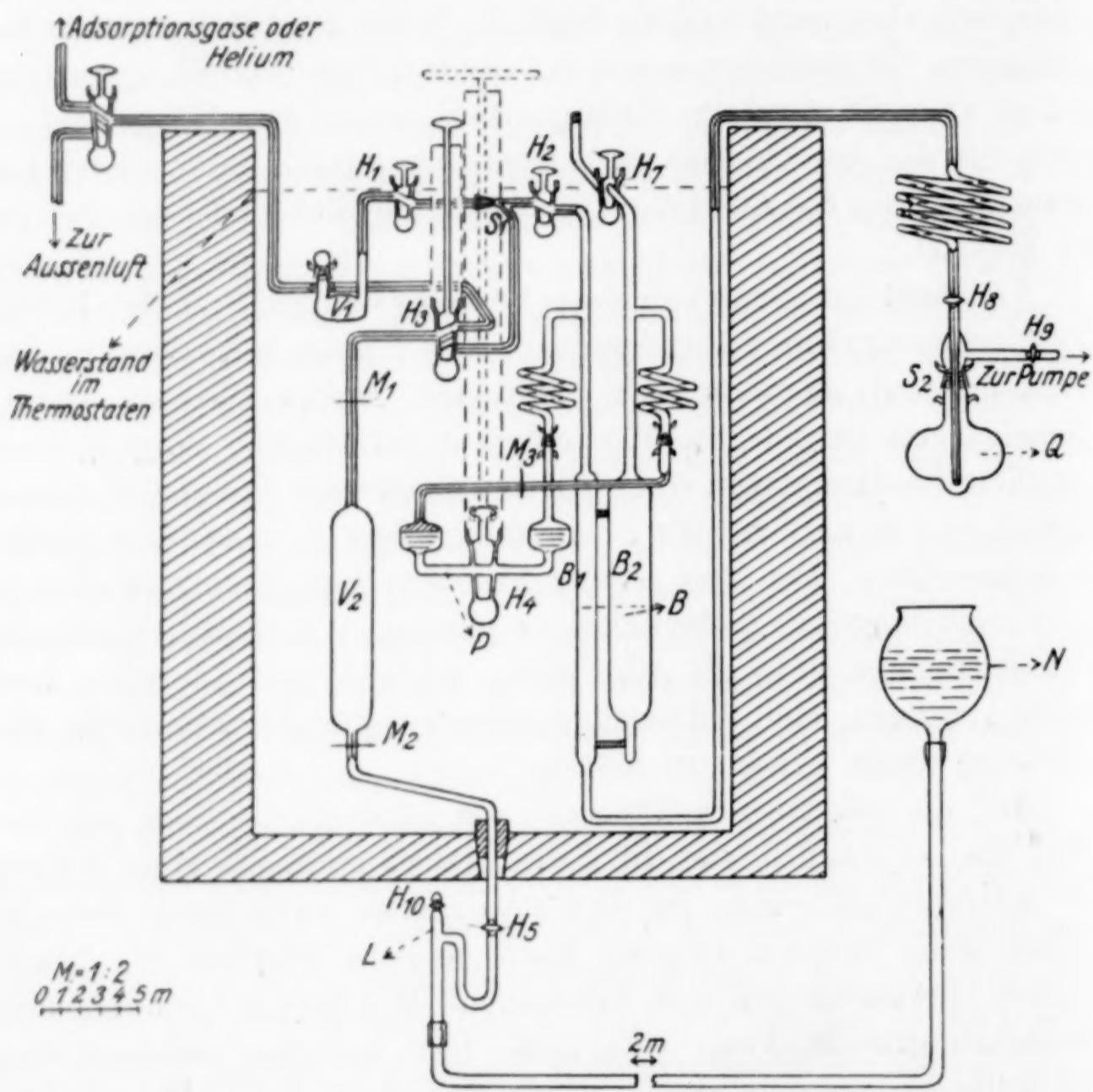


Fig. 5

scheibe, wodurch die Vorgänge in der Apparatur verfolgt werden können. Die Temperatur wurde durch eine einfache elektrische Heizspirale, in Verbindung mit einem empfindlichen Toluolquecksilberthermoregulator konstant auf $20^\circ \pm 0,002^\circ$ gehalten; ein großer Rührer mit zwei Flügeln oben und unten sorgte für eine gute Durchmischung des Wassers im Thermostaten. — Eine Berührung des Hahnfettes der im Wasser liegenden Hähne mit Wasser — die sehr ungünstig wirkt —

wurde umgangen durch Verlängerung der Hahnbecher bis über den Wasserspiegel mittels aufgekitteter Glasrohre (vgl. Hähne H_3 und H_4).

Wir besprechen jetzt die einzelnen Teile der Apparatur. Zuerst grenzen wir vom übrigen die Gasbürette ab, die es ermöglicht, die zu adsorbierenden Gase außerordentlich genau zu bestimmen. Sie besteht aus dem Gasmeßrohr B_1 , dem Gasvolumen B_2 , dem Manometer zwischen beiden P und dem Wägegefäß Q , das durch ein langes Glasrohr mit B_1 verbunden ist. Volumenänderungen in B_1 durch Herausnehmen oder Einfüllen von Gas durch Hahn H_2 werden nicht mittels Skala abgelesen, sondern durch gasfreies Quecksilber nach dem Gefäß Q übertragen. In ihm können die Volumenänderungen durch Wägung des Quecksilbers ermittelt werden; 1 mm³ zugegebenes oder entnommenes Gas wird als 0,013 g Quecksilber gewogen. Zur genauen Einstellung des Quecksilbers in Q ist an dem Ende der Kapillare, die durch Hahn H_8 verschließbar ist, eine Saugspitze nach SCHULLER und WARTHA (9) angebracht. Zur Einstellung eines definierten Druckes in B_1 wird der Zu- oder Abfluß des Quecksilbers von Q aus durch geringen Über- und Unterdruck von Hahn H_9 aus geregelt. Um von äußeren Druckschwankungen unabhängig zu sein, wird das geschlossene Gasvolumen B_2 durch das sehr empfindliche Manometer P mit B_1 verbunden. Wenn der Meniskus der Manometerflüssigkeit genau auf der Marke M_3 einsteht, herrscht in B_2 und B_1 Druckgleichheit. Um sich Umrechnungen zu ersparen, ist es am einfachsten, in B_2 Gas unter einem Druck bei 20° einzufüllen, der einem Druck von 760 mm bei 0° entspricht.

Will man die Gasbürette gebrauchsfertig machen, dann stellt man B_1 und B_2 gegen die äußere Atmosphäre auf gleichen Druck, indem man das Kölbchen V_1 wegnimmt und die beiden Hähne H_2 und H_7 öffnet. Hat sich die Manometerflüssigkeit auf die Marke M_3 eingestellt, dann schließt man den Hahn H_4 — wodurch sich der Stand des Manometers nicht mehr ändern kann — verbindet Hahn H_7 mit einem Vakumschlauch, der durch ein T-Stück einerseits mit einem Barometer, andererseits mit einer Stickstoffbombe in Verbindung steht. Man preßt so viel Stickstoff (es kann natürlich auch jedes andere gegen die Manometerflüssigkeit indifferent Gas sein) in B_2 , bis der Überdruck dem berechneten Druck genau entspricht. Darauf schließt man Hahn H_7 , der zur Sicherheit verkittet wird und füllt Quecksilber in das senkrechtstehende Zuleitungsrohr. Nun ist die Bürette gebrauchsfertig.

Eine große Empfindlichkeit des Manometers, auf die es besonders ankommt, wurde dadurch erreicht, daß man die Quecksilberausschläge auf einen Kapronsäurefaden überträgt, der in einer sehr schwach geneigten Kapillare sehr beweglich ist. Zur besseren Beobachtung wurde die Kapronsäure blau gefärbt. Diese Verhältnisse gestatten eine Volumenbestimmung mit einer Genauigkeit auf etwa 1 mm^3 Gas.¹⁾

Der eigentliche Adsorptionsraum schließt an die Bürette bei Hahn H_2 an und besteht aus dem Kölbchen V_1 , in dem sich das Adsorbens befindet, dem kapillaren Teil $H_1H_2M_1$ und dem Volumen V_2 . — V_2 dient zugleich als Quecksilberpumpe, um die Apparatur auszupumpen; durch die Luftfalle L steht es mit dem Niveaurohr N in Verbindung. Ebenso saugt man mit V_2 die Adsorptisongase oder das Helium von H_6 aus in die Apparatur.

Zur Durchführung der Messungen müssen die Volumen V_1 , V_2 ($H_1H_2M_2$) und $H_1H_2M_1$ genau bekannt sein. Diese drei Volumina wurden je sechsmal bestimmt, bei recht guter Übereinstimmung und das Mittel genommen. Und zwar wurde das große Volumen V_2 (M_1M_2) mit Quecksilber ausgewogen; V_1 und $H_1H_2M_1$ wurden mit Helium bestimmt. Hierzu füllt man die Gasbürette B_1 bis zur Glasfeder mit Quecksilber, schließt Hahn H_2 und pumpt mittels Wasserstrahlpumpe bei Hahn H_9 aus; das Quecksilber reißt in der Kapillare ab. Nun schließt man Hahn H_8 , pumpt mittels V_2 die Volumina V_1 und $H_1H_2H_3$ auf Hochvakuum aus, indem man die Luft immer wieder nach H_6 drückt. Darauf schließt man H_1 , öffnet Hahn H_2 und pumpt B_1 ebenfalls auf Hochvakuum aus. Durch Heben des Quecksilbergefäßes N drückt man das Quecksilber nach Hahn H_6 und wirft die Luft heraus. Bei entsprechender Stellung von Hahn H_6 saugt man Helium durch Senken von N nach V_2 (nachdem vorher das Zwischenstück von Hahn H_6 bis zum Hahn des Heliumkolbens ebenfalls ausgепumpt wurde). Das Helium füllt man in die Bürette B_1 , schließt Hahn H_3 , stellt das Manometer auf die Marke M_3 ein, indem man durch Öffnen von Hahn H_9 Luft nach Q strömen läßt und dadurch Quecksilber nach B_1 drückt — Nach Einstellung des Manometers auf M_3 schließt man Hahn H_2 und pumpt $H_1H_2H_3$ von Helium frei, das in das Aufbewahrungsgefäß zurückgedrückt wird. Nun schließt man Hahn H_3 , stellt das Quecksilber in V_2 auf M_1 ein und öffnet Hahn H_3 gegen V_1 . — Nachdem Q auf der analytischen Wage auf $\frac{1}{10\,000} \text{ g}$ genau gewogen wurde, öffnet man vorsichtig Hahn H_2 und

¹⁾ Diese Meßbürette dürfte auch anderweitig für genauere Gasabmessungen recht geeignet sein.

läßt Helium in den kapillaren Teil $H_1 H_2 M_1$ strömen, indem man von Q aus durch Öffnen von Hahn H_9 Quecksilber nach B_1 fließen läßt. Steht das Manometer wieder auf der Marke M_3 genau ein, dann schließt man die Hähne H_8 und H_2 und wägt Q nochmals. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge Quecksilber, die dem verwendeten Helium genau entspricht. Durch Division mit 13,546 erhält man das Volumen in Kubikzentimeter. — Analog bestimmt man das Kölbechen.

Die Genauigkeit der Messungen wurde folgendermaßen geprüft: (dies ist nur eines von vielen Beispielen bei analoger Genauigkeit).

An Stelle des Kölbehens V_1 verwendeten wir ein zweites Kölbechen K (da V_1 schon mit dem Adsorbens gefüllt war). — Die Volumen wurden analog dem obigen bestimmt.

Das Volumen $H_1 H_2 M_1$ betrug 8,1324 cm³.

$$\begin{array}{r} 489,6483 \text{ g (Gewicht von } Q \text{ vorher)} \\ - 379,4885 \text{ " " " nachher} \\ \hline 110,1603 \text{ g Quecksilber} \end{array} \quad \frac{110,1603}{13,546} = 8,1324$$

Das Kölbechenvolumen betrug:

$$\begin{array}{r} 379,4885 \text{ g vorher} \\ - 158,2047 \text{ " nachher} \\ \hline 221,2838 \text{ g Hg} \end{array} \quad \frac{221,2838}{13,546} = 16,3354$$

Das Gesamtvolumen:

$$\begin{array}{r} 8,1324 \\ + 16,3354 \\ \hline 24,4678 \text{ cc.} \end{array}$$

Nachdem beide Volumina ausgepumpt waren, wurde $H_1 H_2 M_2$ mit Gas gefüllt und gegen das ausgepumpte Kölbechen K entspannt. In 24,4678 sind also 8,1324 cm³ Gas; wieviel müssen in $H_1 H_2 M_1$ sein wenn H_1 wieder geschlossen ist?

Theoretisch müßten 2,703 cm³ darin sein; d. h. man müßte $8,1324 - 2,7030 = 5,4294$ cm³ Gas zugeben, damit das Manometer auf Marke M_3 wieder genau einsteht, wenn man Hahn H_2 öffnet.

Die Wägung von Q betrug vor dem Zugeben von Gas:

$$\begin{array}{r} 738,8782 \text{ g} \\ - 665,3269 \text{ " nachher} \\ \hline 73,5513 \text{ g Hg Differenz} \end{array} \quad \frac{73,5513}{13,546} = 5,430 \text{ cc.}$$

es wurden also 5,430 cm³ zugegeben. Verglichen mit dem errechneten Wert stimmen beide Zahlen auf 0,6 mm³ überein.

Analog wurde eine Volumenbestimmung von 5 g reinstem, luftfreiem Quecksilber durchgeführt, wobei eine Volumendifferenz

von $1/1000 \text{ cm}^3$ zu verzeichnen war.

Es ist ein sehr großer Vorteil unseres Apparates, daß man im Gegensatz zu sonstigen Adsorptionsmessungen hier mit etwa 1 g der wertvollen Substanzen mit so großer Genauigkeit die Adsorptionsisothermen bestimmen kann.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendeten wir die Methode nach HOWARD und HULLET (10), deren Apparat in wesentlich modifizierter Form in unserem Adsorptionsapparat enthalten ist.

Die Bürette wird (wie oben schon beschrieben) mit Helium gefüllt; Hahn H_3 ist geschlossen, Hahn H_2 ist offen. Nachdem das Manometer genau einsteht, wird Q gewogen. In V_1 (dessen Volumen genau bekannt ist) befindet sich die Substanz, die auf zehntel Milligramm genau eingewogen wurde. Nun öffnet man den Hahn H_1 , drückt Helium von B_1 aus nach, bis das Manometer wieder einsteht und bestimmt das Gewicht von Q . — Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Gewichtsverlust in Gramm Quecksilber, der dem Volumen des Kölbehens mit Substanz entspricht. — Das Volumen des leeren Kölbehens

Spezifische Gewichte des Siloxens und der Bromsiloxene

Gewicht des Hg vorher	nachher	Differenz in g Hg	Vol. des Kölbehens mit Subst.	Vol. ohne Subst.	Vol. des Siloxens reinigung Verdun.- Verdun.- Substanz	Gewicht in g Siloxens reinigung Verdun.- Verdun.- Substanz	Differenz der Verluste reinigung der Verdun.- Verdun.- Substanz	Gewicht in g reinigung der Verdun.- Verdun.- Substanz	Spez.	Gewicht von	
832,8391	362,4642	470,3749	34,731	35,585	0,8520	0,0406	0,8114	1,3626	0,0934	1,2692 : 0,8114	= 1,576
637,1195	161,5975	475,5220	35,1040	35,590	0,4910	0,0268	0,4642	0,9195	0,0617	0,8578 : 0,4642	= 1,85
837,3415	370,5605	466,7813	34,460	35,585	1,1250	0,0184	1,1066	2,6900	0,0423	2,6477 : 1,1066	= 2,39
770,1472	297,5414	472,6058	34,89	35,585	0,6950	0,0168	0,6782	2,0080	0,0290	1,9799 : 0,6782	= 2,917

Tabelle 10

A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M	N
											mm	cm ³
602,6266	577,8335	24,7931	1,8303	1,8303	500,4066	77,4269	5,7160	1,5140	0,2323	1,7463	5,084	0,0840

minus dem Volumen des Kölbchens mit Substanz ergibt das Volumen der Substanz.

$$\frac{\text{Gewicht der Substanz}}{\text{Volumen der Substanz}} = \text{spezifisches Gewicht.}$$

Die Tabelle 9 enthält die genauen Daten der spezifischen Gewichtsbestimmungen für Siloxen, Mono-, Tri- und Pentabromsiloxen.

Die Adsorptionsmessungen

Nachdem das Volumen des Adsorbens genau bestimmt ist, pumpt man die ganze Apparatur wieder aus, schließt alle Hähne, nimmt das Kölbchen V_1 ab und pumpt die Substanz auf 10^{-3} bis 10^{-4} mm an der Quecksilberdampfstrahlpumpe aus. Darauf steckt man das Kölbchen wieder an die Apparatur, pumpt die Luft aus $H_1 H_2 H_3$ weg und füllt die Bürette B_1 mit dem Adsorptiv.

An einem Beispiel möge nun der Verlauf der Messungen gezeigt werden.

Die Wägung des Quecksilbergefäßes Q ergibt 602,6266 g (A ; vgl. Tabelle 10). Um möglichst wenig Gas zugeben zu können, drückt man von V_2 aus Quecksilber bis zur Mitte der Kapillare $H_3 S_1$, öffnet Hahn H_2 , wodurch die Kapillare mit Gas gefüllt wird, öffnet Hahn H_9 , ebenso langsam Hahn H_8 und stellt das Manometer genau ein. Die zweite Wägung von Q ergibt nun 577,8335 g (B in Tabelle 10). Die Differenz der beiden Werte = 24,7931 g (C in Tabelle 10) entspricht der Menge Gas — in Kubikzentimeter, die sich jetzt in $H_1 H_2 H_3$ befindet — $1,8303 \text{ cm}^3$ (D in Tabelle 10). Nun dehnt man dieses Gas auf das Volumen $H_1 H_2 M_2$ aus und öffnet Hahn H_1 (E in Tabelle 10). — Das Gleichgewicht stellt sich nach einigen Sekunden schon ein. — Die abgemessene Gasmenge befindet sich jetzt in dem System $V_1 V_2$ (261 cm^3) — Nachdem adsorbiert wurde, schließt man Hahn H_1 , stellt das Quecksilber in V_2 auf die Marke M_1 ein. Der größte Teil des vorher abgemessenen Gases befindet sich nun in dem kapillaren Teil $M_1 H_2 H_1$. Das Volumen $M_1 H_2 H_1$ ist ein konstantes Volumen, das genau bekannt ist. Da sich vorher in $V_1 V_2$ $1,8305 \text{ cm}^3$ Gas befanden, wovon das Volumen V_1 weggenommen wurde, sollten sich jetzt nach Rechnung in V_2 bzw. in $M_1 H_2 H_1$ (da V_2 auf dieses Volumen zusammengepreßt ist) $\frac{1,8303 \cdot V_2}{V_1 V_2} \text{ cm}^3$ befinden, wenn nichts adsorbiert worden ist. —

Durch Zuabe von Gas bestimmt man, wieviel Kubikzentimeter in $H_1 H_2 M_1$ sich befinden. Man öffnet, wie vorher Hahn H_2 , ebenso langsam Hahn H_8 und stellt das Manometer ein. Die Wägung des

Quecksilbergefäßes Q ergibt $= 500,4066$ g (F in Tabelle 10). Die Differenz der zweiten und dritten Wägung von $Q = 77,4269$ g (G in Tabelle 10) entspricht $5,7160 \text{ cm}^3$ Gas (H in Tabelle 10). — Es waren also im Gasraum $V_1 V_2 7,2300$ (das Volumen von $H_1 H_2 M_1$) minus $5,7160 \text{ cm}^3 = 1,5140 \text{ cm}^3$ (J in Tabelle 10). Dementsprechend befanden sich im Kölbechen $V_1 = 0,2323 \text{ cm}^3$ (K in Tabelle 10). Im Gesamtgasraum waren (in $V_1 V_2$) $= 1,7463 \text{ cm}^3$ (L in Tabelle 10). — Da $1,8303 \text{ cm}^3$ Gas zugegeben wurden, müssen $1,8303 - 1,7463 = 0,0840 \text{ cm}^3$ Gas adsorbiert sein (N in Tabelle 10). Den Gleichgewichtsdruck erhält man aus: Gesamtvolumen $261 \text{ cm}^3 : 760 \text{ mm} = 0,084 \text{ cm}^3 : x$. Daraus bekommt man den Gleichgewichtsdruck von $5,084 \text{ mm}$ (M in Tabelle 10).

Darstellung der Präparate

Einzelheiten in der Darstellung der Präparate hier anzugeben, hat kaum Zweck, da genauere Angaben darüber in früheren Arbeiten zu finden sind (11). Auch die analytischen Bestimmungen der Verbindungen sind ebenfalls dort zu finden.

Siloxen wurde aus Calciumdisilicid in propylalkoholischer Salzsäure dargestellt (11).

Monobromsiloxen durch Überleiten von Bromwasserstoff über Siloxen (12).

Tribromsiloxen durch Bromieren mit verdünnter Pentabromlösung (13).

Beim Bromieren von Siloxen mit so konzentrierten Bromlösungen, daß der Gehalt an Brom nach der Reaktion nicht unter 20%₀ Brom sank, erhielten wir ein Bromsiloxen mit 5 Brom, das als Pentabromsiloxen bezeichnet wurde. Der Bromgehalt der Verbindungen wurde jeweils analytisch genau ermittelt unter Berücksichtigung der Verunreinigungen des Siloxens (Silicium, FeSi₂ und CaSi₂).

Zur Ausführung der Adsorptionsmessungen wurde die betreffende Verbindung unter Einhaltung der in früheren Arbeiten angegebenen Vorsichtsmaßregeln im Stickstoffstrom in das Adsorptionskölbechen eingefüllt. Die anhaftenden Dämpfe und Gase werden durch Auspumpen an der Hochvakuumpumpe entfernt. Nachdem Gewichtskonstanz und ein Gleichgewichtsdruck von 10^{-4} mm bei 100° (bei höherer Temperatur wird Wasserstoff in geringen Mengen von Siloxen abgespalten) erreicht wurde, kann das Kölbechen an den Adsorptionsapparat angeschlossen werden. Die Entfernung der anhaftenden Gase gelingt sehr leicht und rasch. Wichtig ist zu betonen, daß länger-

dauerndes Pumpen und wiederholtes Wegpumpen der Gase nach Adsorptionsversuchen keine Änderung in Form und Lage der Isothermen erkennen läßt. Der Bau ist eben sehr einfach und die Gase sind verhältnismäßig nur schwach adsorptiv gebunden.

Darstellung der Gase

Das zur Volumenausmessung der Apparatur und zur Bestimmung der spezifischen Gewichte benötigte Helium wurde uns in freundlicher Weise von der Linde A.-G. Höllriegelskreuth, zur Verfügung gestellt. Wir möchten auch an dieser Stelle unseren besten Dank dafür aussprechen.

Die Kohlensäure wurde durch Eintropfen von konz. H_2SO_4 in reinste, luftfreie Kalumbikarbonatlösung hergestellt und sorgfältig getrocknet.

Zur Darstellung des Äthans wurde ätherische Äthylmagnesiumbromidlösung mit Wasser zersetzt¹⁾.

Zusammenfassung

1. Es wurden Adsorptionsisothermen von Kohlensäure und Äthan an Siloxen, Mono-, Tri- und Pentabromsiloxen gemessen, um quantitativ den Einfluß festzustellen, den chemische Substitutionen an streng definierten, vergleichbaren Grenzflächen auf die adsorptive Bindung von Gasmolekülen ausüben.

2. Die molare Oberfläche des Siloxens ist gleich der seiner Bromderivate und beträgt 930 000 qm, die spezifische Oberfläche = 5520 qm. Diese Oberflächen errechnen sich aus den röntgenographischen Daten des Calciumdisilicids CaSi_2 .

3. Die spezifischen Gewichte des Siloxens und der Bromsiloxene wurden bestimmt. Das spezifische Gewicht nimmt für jedes eingeführte Brom immer um den genau gleichen Betrag zu — somit sind alle Bromatome gleichartig gebunden.

4. Der Bau des Siloxens und seiner Bromderivate gestattet es die Adsorption an gleich großen, molaren Oberflächen zu messen.

5. Es wurden folgende Einflüsse der chemischen Konstitution der Grenzfläche festgestellt:

a) Das Ladungsvorzeichen der Oberflächenbausteine.

¹⁾ Herr Dr. SCHUSTER, I. G. Farbenindustrie Ludwigshafen, war so freundlich das Gas fraktionieren und auf seine Reinheit prüfen zu lassen; wir danken ihm herzlich dafür.

b) Die stufenweise Substitution des Wasserstoffs im Siloxen durch Brom. — Die Konstitution.

c) Die räumliche Verteilung der Oberflächenbausteine. Die Konfiguration.

a) Äthan wird, entgegen der schwereren Verdichtbarkeit, spezifisch stärker adsorbiert wie das Kohlendioxyd. Die in der Literatur angegebenen Isothermen an Titansäure und Chabasit zeigen ein umgekehrtes Verhalten. Diese spezifische Wirkung wird auf die negativen Sauerstoffionen der Siloxengrenzfläche und die negativen Bromionen der Bromsiloxengrenzfläche zurückgeführt. Die Polarisierbarkeit dieser beiden Gase hängt danach wesentlich vom Ladungsvorzeichen der Oberflächenbausteine ab.

b) Die Isotherme der Kohlensäure an Siloxen verläuft bis in Drucke von 400 mm völlig geradlinig. — Eine Wirkung aktiver Stellen ist nicht zu beobachten. Der Beginn der Krümmung der Kurven liegt für Äthan und Kohlensäure bei ein- und demselben Adsorbens immer bei gleichen Belegungsdichten. Dies gilt für Siloxen, als auch für die drei Bromsiloxene. Die Einführung von Brom in das Siloxen bewirkt eine stark erhöhte adsorptive Bindungsfähigkeit der Oberfläche und damit gleichzeitig eine starke Verkürzung des linearen Teiles und eine stärkere Krümmung der Kurven. Trotzdem die Oberflächen von Pentabromsiloxen und Siloxen gleich groß sind, findet die Abbiegung vom geradlinigen Teil bei ganz verschiedenen Belegungsdichten statt. Die bloße Raumverdrängung kann daher für den Krümmungsbeginn nicht allein verantwortlich gemacht werden; es werden abstoßende Kräfte diskutiert. Der Einfluß des Broms ist in allen Bromsiloxenkurven in ähnlicher Weise wiederzufinden.

c) Trotzdem die geometrische Oberfläche bei Siloxen und Monobromsiloxen gleich ist und das eingeführte Brom eine erhöhte Bindungsfähigkeit gegenüber Äthan und Kohlensäure besitzt, liegen die Isothermen des Monobromsiloxens unter den Siloxenkurven. Durch die Lagerung des einen Broms im Monobromsiloxen wird die Wirkung des Siloxens weitgehend abgeschirmt. Die adsorptive Bindefähigkeit des Broms hängt nicht nur von der Anzahl, sondern auch vom Verteilungszustand des Broms in der Grenzfläche ab.

6. Eines der wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit ist die Einsicht, daß definierte Grenzflächengröße und einheitliche chemische Zusammensetzung der Oberfläche in keiner Weise mit einer einheitlichen adsorptiven Wirksamkeit der Grenzfläche zu verknüpfen ist.

Die adsorptiv wirksamen Oberflächen ergeben sich nicht einfach durch Addition der Flächenanteile der wirksamen Oberflächenbausteine, sondern der Verteilungszustand, die spezielle Konfiguration ist sehr ausschlaggebend.

7. Es wurde ein Apparat konstruiert, der Adsorptionsisothermen in weitem Druckbereich zu messen gestattet. Die Gasvolumen sind darin auf 1 mm³ genau bestimmbar. In demselben Apparat wurden auch die spez. Gewichte unserer Substanzen mit Helium nach der Methode von HOWARD und HULETT gemessen.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg sprechen wir für die wertvolle Unterstützung unseres besten Dank aus. Ebenso danken wir der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen und Oppau, für die freundliche Überlassung von Materialien. — Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. FREUDENBERG, möchten wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

Literatur

1. KAUTSKY u. BLINOFF, Z. phys. Chem. Haber-Band 1928.
2. KAUTSKY, Z. Elektrochem. **36** (1926), 349.
3. BOEHM u. HASSEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927), 152.
4. V. M. GOLDSCHMIDT, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VI u. VII
5. KAUTSKY, Z. Elektrochem. **36** (1926), 349.
6. BISCHOFF u. ADKINS, Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 807.
7. O. SCHMIDT, Z. phys. Chem. **133** (1928), 263.
8. KAUTSKY u. ZOCHER, Z. Physik **9** (1922), 267.
9. SCHULLER u. WARTHA,
10. HOWARD u. HULETT, Journ. of physical. Chem. **28** (1924), 1082.
11. KAUTSKY, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 209.
12. Derselbe, Ebenda.
13. Derselbe, Ebenda.
14. MAGNUS, SAUTER u. KRATZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **174** (1926), 142.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juni 1930

Die Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd an Eisen III Die Bildung von Eisenoxyden und Eisenkarbiden im Bodenkörper

Von ULRICH HOFMANN und EDELTRAUD GROLL

Mit einer Figur im Text

Bei einer früheren Untersuchung¹⁾, die sich im wesentlichen mit den Eigenschaften des kristallinen Kohlenstoffs beschäftigte, der beim Zerfall von Kohlenoxyd an Eisen entsteht, waren bei der Untersuchung der noch eisenhaltigen Bodenkörper die Röntgeninterferenzen eines Kristallgitters beobachtet worden, das von Eisen, Zementit und Graphit verschieden war und in dem ein noch unbekanntes kohlenstoffreicheres Karbid vermutet wurde. Hr. Dr. R. BRILL aus Oppau machte uns freundlichst darauf aufmerksam, daß diese fremden Interferenzlinien mit Linien des Magnetits übereinstimmten. Damals stand zur röntgenographischen Untersuchung nur Kupferstrahlung zur Verfügung, so daß die Interferenzlinien durch die sekundär erregte Eisenstrahlung stark verdunkelt wurden und schlecht erkennbar waren. Durch Aufnahmen mit Eisenstrahlung konnte das Vorliegen von Magnetit einwandfrei bestätigt werden. Es wurde nun untersucht, wie bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisen neben der Abscheidung von Kohlenstoff das Eisen zu Eisenoxydul oxydiert werden konnte.

Beim Überleiten von vollkommen sauerstofffreiem Kohlenoxyd über reinstes, aus Eisenpentakarbonyl dargestelltes Eisen²⁾ fanden wir stets bei starker Kohlenstoffabscheidung, wenn die Strömungsgeschwindigkeit nicht allzu hoch war, bis zu 560° bedeutende Mengen Fe_3O_4 im Bodenkörper; bei höheren Temperaturen bis zu 655° entstand FeO. Die Oxyde wurden durch Röntgenanalyse und Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Bodenkörpers einwandfrei nachgewiesen. Dabei wurde jede anderweitige Oxydation des Bodenkörpers

¹⁾ U. HOFMANN, Ber. 61 (1928), 1180.

²⁾ Dieses Eisen war uns von Herrn Direktor MITTASCH aus Oppau freundlichst zur Verfügung gestellt worden.

sorgfältig vermieden. Über 655° konnten keine Oxyde mehr nachgewiesen werden. Daneben wurde stets Zementit gefunden. Sauerstoffreie Bodenkörper konnten unter 655° nur bei sehr rascher Strömungsgeschwindigkeit erhalten werden. Die Präparate enthielten dann überwiegend Zementit.

Diese Bildung von Eisenoxyden ließ sich durch Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes des den Bodenkörper verlassenden Gases aufklären bei Berücksichtigung der von R. SCHENCK¹⁾ bestimmten Gleichgewichte zwischen den Komponenten Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff.

In Fig. 1 sind die SCHENCK'schen Werte für die Kohlenoxyd-Kohlendioxydkonzentrationen angegeben, die beim Druck von einer Atmosphäre mit den entsprechenden Bodenkörpern bei der jeweiligen Temperatur im Gleichgewicht sind. Für die vorliegende Untersuchung wurden die Gleichgewichtskonzentrationen, wie weiter unten beschrieben, bis auf 250° herunter berechnet.

Die Eisen-Eisenoxydul- bzw. -Oxyduloxyd-Gleichgewichtslinien sind ausgezogen eingetragen. Die Gleichgewichtslinien der Reaktionen, bei denen das Kohlenoxyd zerfällt und Kohlenstoff in den Bodenkörper übergeht, der sogenannten „Kohlungsreaktionen“, gestrichelt. Die Gleichgewichtswerte der Reaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ sind aus den Bestimmungen von JELLINEK und DIETHELM²⁾ durch Extrapolation für die vorliegenden Temperaturen gewonnen worden.

Die Kohlenoxyd- und Kohlendioxydwerte für die Gleichgewichte zwischen Eisen und seinen Oxyden dürfen nach den neuen Arbeiten von R. SCHENCK als völlig sicher bestimmt angesehen werden. Dagegen ist der Verlauf des Kohlenoxydzerfalls an Eisen, als dessen Endprodukt sich fester Kohlenstoff abscheidet, noch nicht geklärt, vor allem was die dabei auftretenden Bodenkörper betrifft. Es ist wahrscheinlich, daß unter 680° die Reaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ nicht direkt verläuft, sondern daß primär Eisenkohlenstoffverbindungen entstehen, die erst in weiterer Reaktion den elementaren Kohlenstoff abscheiden. SCHENCK nimmt an, daß als das Gleichgewicht bestimmender Bodenkörper Zementit vorliegt. Hierauf sind auch die in die Fig. 1 eingetragenen „Kohlungsgleichgewichte“ bezogen.

Wie nun auch die Kohlenstoffabscheidung erfolgt, jedenfalls muß für jedes Atom Kohlenstoff, das in den Bodenkörper übergeht, ein Molekül Kohlendioxyd entstehen. Es gelang uns nun, nachzuweisen, daß dieses durch die Kohlung entstandene Kohlendioxyd in zweiter Reaktion das im Bodenkörper noch vorhandene Eisen zu den beobachteten Oxyden oxydiert. Denn wir

¹⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 315.

²⁾ JELLINEK u. DIETHELM, Z. anorg. u. allg. Chem. **124** (1922), 225.

fanden im das Reaktionsgefäß verlassenden Gase unter 655° stets dann, wenn im Bodenkörper FeO oder Fe_3O_4 gebildet wurde, Kohlendioxydkonzentrationen, die höher waren, als sie dem Gleichgewicht von Eisen mit Eisenoxydul bzw. Oxyduloxyd entsprechen (vgl. die eingezeichneten Messungen in Fig. 1). Die Kohlungsreaktion liefert

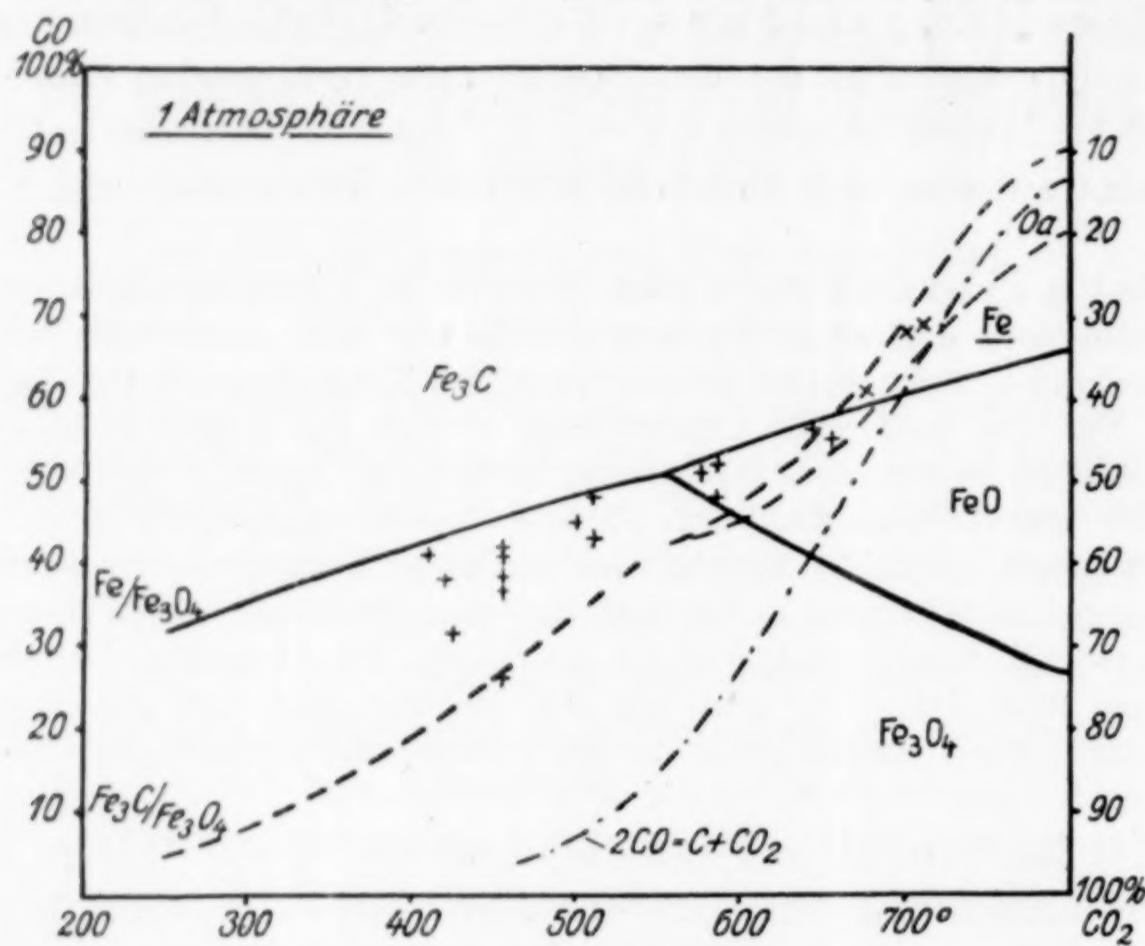


Fig. 1

Gleichgewichte in der Gasphase des Systems Fe-C-O bei einer Atmosphäre
(Bezeichnung der Bodenkörper nach SCHENCK)

Bodenkörper der Oxydations-, Reduktionsgleichgewichte:

Fe = Oxoferritt; FeO = Wüstit; Fe_3O_4 = Eisenoxyduloxyd.

Bodenkörper der Kohlungsgleichgewichte:

Oa = Oxaustenit; Fe_3C = Zementit.

$+$ = gemessene Kohlendioxydwerte bei der Bildung von Eisenoxyden im Bodenkörper.

\times = gemessene Kohlendioxydwerte bei den Versuchen zur Darstellung des Oxaustenit.

also unter 655° so hohe Kohlendioxydkonzentrationen, daß Eisen zu dem der Temperatur entsprechenden Oxyd oxydiert werden muß.

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Bestimmungen der Gleichgewichte der Kohlungsreaktion von SCHENCK (vgl. Fig. 1). SCHENCK mißt für die Gleichgewichte über Zementit als Bodenkörper Kohlendioxydwerte, die von 655° an abwärts oberhalb der Eisen-Eisenoxydul bzw. -Oxyduloxydgleichgewichte liegen. Über 655° fanden wir auch keine Oxyde mehr im Bodenkörper. Der Ablauf

der Reaktion wäre dann bei unseren Versuchen z. B. bei 500° vermutlich folgendermaßen vorzustellen. Das anfangs vorliegende Eisen zersetzt das zutretende Kohlenoxyd unter Bildung von Eisenkohlenstoffverbindungen und Entwicklung von Kohlendioxyd, bis die Kohlendioxydkonzentration in der Gasphase so hoch geworden ist, daß das Eisen zu Eisenoxydul oxydiert wird. Dann reagiert das Eisenoxydul mit dem Kohlenoxyd weiter, unter abermaliger Bildung der Eisenkohlenstoffverbindungen. Wenn diese Eisenkohlenstoffverbindungen bei der Abscheidung des elementaren Kohlenstoffs wieder Eisen frei machen, kann die Reaktion im strömenden Kohlenoxyd beliebig lange weitergehen, wie es ja auch beobachtet wurde, indem dauernd aus Eisen und Eisenoxydul Eisenkohlenstoffverbindungen gebildet werden und das dabei entwickelte Kohlendioxyd bei genügend hoher Konzentration einen Teil des Eisens zu Oxydul oxydiert. Im festen Reaktionsprodukt überwiegt dann der Bestandteil, der am langsamsten weiterreagiert. Das scheint nach der von uns gefundenen Zusammensetzung der Bodenkörper, das Eisenoxydul bzw. -oxydul oxyd zu sein¹⁾.

Unter diesen Bedingungen kommt es nicht zur Einstellung eines bestimmten Gleichgewichts in der Gasphase, vielmehr findet stets ein Wettbewerb statt zwischen der Kohlungsreaktion, die die CO₂-Konzentration erhöht, und der Oxydation des Eisens, die die CO₂-Konzentration erniedrigt. Dementsprechend schwanken unsere Werte je nach der Strömungsgeschwindigkeit (vgl. die Versuche bei 455° auf S. 424).

Bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten wird das durch die Kohlungsreaktion gelieferte Kohlendioxyd stets so schnell weggeführt, daß seine Konzentration unter dem Wert für die Eisen-Eisenoxyd- bzw. Eisenoxydul oxydgrenze bleibt. So fanden wir dann auch kein Oxyd mehr im Bodenkörper.

In bester Übereinstimmung mit SCHENCK fanden wir die Grenze zwischen Eisenoxydul und Eisenoxydul oxyd bei 560°.

Nach SCHENCK²⁾ entsteht über 560° unter diesen Bedingungen kein reines FeO, sondern FeO, das geringe Mengen Fe₃O₄ enthält = „Wüstit“. Im Kristallgitter braucht sich der „Wüstit“ nicht vom reinen FeO zu unterscheiden, da GROEBLER und OBERHOFFER³⁾ fanden, daß FeO bis zu 39% Fe₃O₄ lösen kann,

¹⁾ Dagegen reagiert das bei der Kohlenstoffabscheidung frei werdende Eisen sehr rasch weiter, denn der bei der Röntgenanalyse gefundene Eisengehalt der Bodenkörper war unter 655° stets sehr gering.

²⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 113.

³⁾ GROEBLER u. OBERHOFFER, Z. Physik **48** (1928), 567; Stahl und Eisen **47** (1927), 1984.

ohne sein Gitter zu verändern. Dementsprechend fanden wir auch nur die unveränderten FeO-Interferenzen.

Es wurde weiter der Verlauf der Kohlungsreaktionen untersucht. Mit Sicherheit konnte festgestellt werden, daß stets, wenn Kohlenstoff abgeschieden wird, Zementit im Bodenkörper vorhanden ist. Die Bildung des elementaren Kohlenstoffs erfolgt aber nicht etwa durch den Zerfall des Zementit; denn wir fanden, daß bei der Kohlung gebildeter Zementit sich bei 450° innerhalb 2 Stunden unter Stickstoff nicht erkennbar zersetzte, während derselbe Bodenkörper bei derselben Temperatur innerhalb derselben Zeit aus Kohlenoxyd die zehnfache Menge Kohlenstoff abschied, als aus dem Zementit durch einmaligen Zerfall entstehen könnte. TUTIYA¹⁾ nimmt an, daß der Kohlenstoff sich direkt aus Kohlenoxyd abscheidet, nach der Reaktion $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ unter katalytischer Beschleunigung durch Zementit; wir halten dies, wie früher²⁾ gezeigt wurde, wegen der Eigenschaften des entstehenden Kohlenstoffs, für unwahrscheinlich. Auch konnte von SCHENCK das dieser Reaktion entsprechende Gleichgewicht unter 680° mit Sicherheit nicht gefunden werden. Ebenso liegen die von uns gemessenen Kohlendioxydwerte stets unter den Werten des $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ -Gleichgewichts (vgl. Fig. 1).

Es gelang nun bei sehr tiefen Temperaturen (275 — 320°), bei denen die Kohlenstoffabscheidung nur noch sehr langsam verläuft, die Linien eines unbekannten Kristallgitters zu finden. Bei diesen Temperaturen haben kürzlich W. GLUUD³⁾ und FRANZ FISCHER⁴⁾ unter den gleichen Bedingungen eine neuen Eisenkarbid beobachtet, für das GLUUD aus Aufbau- und Abbaukurven die Formel Fe_2C ableitet. Da wir die Interferenzen dieses Karbides nur nach Versuchen unter 400° fanden, muß es bei höheren Temperaturen rasch zerfallen. Von 400° an geht auch die Kohlenstoffabscheidung sehr viel rascher

¹⁾ TUTIYA, Sci. Papers Inst. phys. chem. Research (Tokio) **10** (1929), 69; chem. abst. 1929, S. 3620.

²⁾ U. HOFMANN, Ber. **61** (1928), 1180; dort wurde gezeigt, daß sich die Eigenschaften des aus Kohlenoxyd an Eisen abgeschiedenen Kohlenstoffs, insbesondere die Größe seiner Kristallite, gegenüber dem bei derselben Temperatur aus Benzindampf durch rein thermischen Zerfall abgeschiedenen Glanzkohlenstoff am besten erklären lassen durch die Annahme, daß die Abscheidung nicht direkt aus dem Kohlenoxyd erfolgt, sondern unter geringerer Übersättigung aus einem primär gebildeten Eisenkarbid.

³⁾ W. GLUUD, K. v. OTTO u. H. RITTER, Ber. **62** (1929), 2483; Ber. d. Ges. für Kohlentechnik **3** (1930), 40.

⁴⁾ F. FISCHER u. H. BAHR, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle **8**, S. 265.

vor sich; die Zerfallsgeschwindigkeit dieses Karbides geht also parallel mit der Abscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs.

Es wäre danach möglich, daß dieses Karbid die Kohlenstoffabscheidung vermittelt, indem es aus Kohlenoxyd und Eisen bzw. Eisenoxyduloxyd, primär entsteht und bei seinem Zerfall den elementaren Kohlenstoff freimacht. Es ist damit endlich das zuerst von S. HILPERT¹⁾ vermutete höhere Eisenkarbid gefunden.

Da wir stets Zementit im Bodenkörper fanden, muß das Karbid Fe_2C , wenn nicht kompliziertere Reaktionen vorliegen, bei seinem Zerfall außer Kohlenstoff und Eisen auch Zementit abscheiden. Es sind weitere Versuche im Gange, um den Zerfall dieses Karbides und das Auftreten von Zementit zu klären und weiter die Reaktionen des Kohlungsvorganges festzulegen.

Weiter wurde versucht, Oxoaustenit²⁾ röntgenographisch nachzuweisen, der nach SCHENCK bei der Kohlung über 575° entsteht. Die Kohlenoxyd-Kohlendioxydwerte der bei etwa 700° durchgeföhrten Versuche lagen, wie Fig. I zeigt, gut im Oxoaustenitfeld. Nach dem Abschrecken der Bodenkörper in Wasser sowie auch in flüssigem Stickstoff fanden wir nur Zementit und α -Eisen. Die α -Eisenlinien waren vielleicht etwas aufgeweitet, was auf der Bildung von β -Martensit³⁾ beruhen könnte. Da der Bodenkörper durch den abgeschiedenen Kohlenstoff zu feinem Pulver zerteilt wird, ist es vielleicht auch gar nicht möglich, ihn so rasch abzuschrecken, daß der Zerfall des Oxoaustenit vermieden wird.

Berechnung der Gleichgewichte über Eisenoxyduloxyd und Eisen bzw. Zementit bis 250°C

Die Kohlenoxyd-Kohlendioxydwerte der Gleichgewichte über Eisen-Eisenoxyduloxyd und über Zementit-Eisenoxyduloxyd wurden nach dem zweiten Hauptsatz extrapoliert, während ein Versuch mit der NERNST'schen Näherungsformel zu sehr herausfallende Werte gegeben hatte.

Da bei unseren Versuchsbedingungen die Reaktionen unter konstantem Druck abliefen, wurde jeweils K_p berechnet und es wurden dementsprechend die Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxydwerte als Partialdrucke in Atmosphären eingeführt.

Als Ausgangswerte für K_p wurden für das Eisen-Eisenoxyduloxyd-gleichgewicht der Wert von K. HOFMANN⁴⁾ für 550° : $p_{\text{CO}} = 0,5048 \text{ Atm}$. $p_{\text{CO}_2} = 0,4952 \text{ Atm}$. benutzt, und für das Zementit-Eisenoxydulogleichgewicht für 550° aus den SCHENCK'schen⁵⁾ Messungen als plausibelster Wert $p_{\text{CO}} = 0,415 \text{ Atm}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,585 \text{ Atm}$. entnommen.

¹⁾ S. HILPERT, Ber. 48 (1915), 1281.

²⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 254.

³⁾ Vgl. G. KURDJUMOW, Z. Physik 55 (1929), 187 und KOTARÔ HONDA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. University (1) 18 (1929), 503.

⁴⁾ K. HOFMANN, Z. angew. Chem. 38 (1925), 721.

⁵⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 298.

Für die Berechnung der Reaktionswärmen dienten die Bestimmungen von W. A. ROTH¹⁾. Die Gleichgewichtskonstanten wurden stufenweise berechnet, d. h. mit dem Wert von 550° und der Wärmetönung bei 500° der K_p -Wert von von 450°; mit dem Wert von 450° und der Reaktionswärme bei 400° der K_p -Wert von 350° usw.

Zur Berechnung der Reaktionswärmen bei den verschiedenen Temperaturen wurden die neuesten Bestimmungen der spezifischen Wärme benutzt: für Eisen und Eisenoxyduloxyd die mittleren Molwärmen nach W. A. ROTH²⁾; für Zementit die von SABURÔ UMINO³⁾ extrapolierten Werte; für Kohlenoxyd und Kohlendioxyd die mittleren Molwärmen nach F. SCHMIDT und H. SCHNELL⁴⁾. (Diese Werte sind als mittlere Werte bei konstantem Volumen auf den absoluten Nullpunkt bezogen und wurden erst auf die mittleren spezifischen Wärmen bei konstantem Druck ab 20° C umgerechnet.)

Die berechneten Partialdrücke von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gelten für den Reaktionsdruck von einer Atmosphäre.

Die Berechnung ergab:

$$\text{Für } 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} - 5380 \text{ cal}; K_p = \frac{[p_{\text{CO}_2}]^4}{[p_{\text{CO}}]^4}$$

	Q		K_p	p_{CO}
500°	10295 cal	550°	0,927	0,5048
400°	9273 cal	450°	2,22	0,451
300°	8148 cal	350°	6,25	0,388

$$\text{Für } \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{CO} = \text{Fe}_3\text{C} + 5\text{CO}_2 + 41850 \text{ cal}; K_p = \frac{[p_{\text{CO}}]^6}{[p_{\text{CO}_2}]^5}$$

	Q		$\log K_p$	p_{CO}
500°	46023 cal	550°	-1,13	0,415
400°	45097 cal	450°	-2,82	0,260
300°	44000 cal	350°	-5,01	0,130

Die Kohlenoxydpartialdrücke wurden hier aus den Gleichgewichtskonstanten graphisch ermittelt.

Nach unseren Ergebnissen über die Bildung eines kohlenstoffreicher Eisencarbides (Fe_2C) ist allerdings anzunehmen, daß bei der Kohlung des Eisens nicht primär Fe_3C entsteht. Somit würde das Gleichgewicht über Fe_3C und Fe_3O_4 nicht in erster Linie die Reaktion bestimmend mitwirken. Da aber die Gleichgewichtswerte über Fe_2C und Fe_3O_4 noch nicht bestimmt wurden, und sich auch nicht zuverlässig berechnen lassen, haben wir zur Orientierung die Gleichgewichtswerte über Zementit berechnet und in die Fig. 1 eingetragen. Ver-

¹⁾ W. A. ROTH, Z. angew. Chem. **42** (1929), 981.

²⁾ W. A. ROTH, Z. Elektrochem. **35** (1929), 297.

³⁾ SABURÔ UMINO, Sciences Reports of the Tôhoku Imperial University **15** (1926), 331; Chem. Zbl. 1926 II, 2486.

⁴⁾ SCHMIDT u. SCHNELL, Z. techn. Physik **9** (1928), 81.

mutlich wird die Gleichgewichtslinie der Reaktion von Fe_2C und Fe_3O_4 ziemlich ähnlich und bei nur wenig höheren CO-Drucken verlaufen.

Beschreibung der Versuche

Die zu untersuchenden Präparate wurden in einem Porzellanschiffchen in ein glasiertes Porzellanrohr von 40 cm Länge und 16 mm lichter Weite eingeführt. Das Rohr wurde in einem elektrischen Rohrfen mit Pt-Wicklung geheizt. Die Temperatur wurde mit einem Pt/PtRh-Thermoelement in der Mitte über dem Rohr gemessen und durch Vergleichsversuche auf die Temperatur über dem Schiffchen innen im Porzellanrohr korrigiert. Das eingeleitete Kohlenoxyd war aus Ameisensäure und Schwefelsäure dargestellt worden und wurde einem Gasometer entnommen. Es wurde in 2 Glasfilterwaschflaschen mit frischer Pyrogallollauge, dann zweimal mit Schwefelsäure gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Über ein Dreiegestück konnte ebenso gereinigter Stickstoff (aus der Bombe) eingeleitet werden. Von dem das Reaktionsrohr verlassenden Gas konnten über ein Kapillarrohr Gasproben zur Gasanalyse entnommen werden. Die Gasproben wurden abgenommen, ohne den Druck und damit die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktionsrohr zu ändern.

Die Büretten zur Gasanalyse waren mit schwach angesäuerter konzentrierter Kochsalzlösung gefüllt. Die Analyse wurde mit den üblichen HEMPEL-schen Pipetten durchgeführt. Kohlenoxyd und Stickstoff waren nach der Waschung vollkommen sauerstofffrei, doch enthielt das Kohlenoxyd noch beträchtliche Mengen Stickstoff infolge von in den Gasometer durch das Sperrwasser eindiffundierter Luft. Die Kohlenoxyd- und Kohlendioxydwerte mußten darum nach Abzug des dem Stickstoff entsprechenden Partialdruckes auf Atmosphärendruck umgerechnet werden. Der Umrechnung wurde die Gleichgewichtskonstante der der Versuchstemperatur entsprechend plausibelsten Reaktion zugrunde gelegt, bis 560° die Reaktion von Fe_3O_4 mit Fe_2C ; bis 655° die Reaktion von FeO mit Fe_2C ; darüber die Reaktion von Fe mit Fe_2C . Die Umrechnung verändert die CO-, CO_2 -Werte nur um etwa 1%. Da bei der meist sehr langsam gewählten Strömungsgeschwindigkeit nur Gasproben von 20—40 cm^3 abgenommen wurden, sind die Werte der Gasanalyse nur auf ein Prozent genau.

Der Verlauf der Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Eisen wurde dauernd durch Gasanalysen kontrolliert. Der Bodenkörper wurde erst dann abgekühlt und zur Untersuchung herausgenommen, wenn die Gaszusammensetzung mehrere Stunden hindurch unverändert blieb. Zur Abkühlung wurde sofort nach Abstellung der Heizung der Ofen beiseitegeschoben, so daß die Abkühlung innerhalb von 10 Minuten bis unter 100°C ging. Bei Versuchstemperaturen über 600° wurde, um jede Rückreaktion des Bodenkörpers beim Abkühlen zu vermeiden, das Reaktionsgefäß innerhalb weniger Sekunden mit einer starken Ölzpumpe auf 1 mm ausgepumpt und mit Stickstoff gefüllt.

Die Röntgenaufnahmen wurden in der üblichen Apparatur nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren mit $\text{FeK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Präparate wurden dazu in MARK-Röhrchen¹⁾ von 0,4—0,6 mm Weite eingeschmolzen.

¹⁾ Von der Firma HANFF & BUEST.

Als Ausgangsmaterial diente Carbonyleisen¹⁾ von der I. G. von sehr feinem Korn, $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ mm (Schüttgewicht = 3,7 g/cm³); Verunreinigungen sicher unter 0,1%. Das Röntgenbild gab das reine unveränderte α -Eisengitter. Für Versuche unter 400° war dieses Eisen nicht mehr reaktionsfähig genug. Es wurde sehr reines, fein verteiltes hochrotes Eisenoxyd, durch Verbrennung von Eisenpentacarbonyl dargestellt, verwendet.

Von den sehr zahlreichen Versuchen über die Beziehungen von Strömungsgeschwindigkeit, Gaszusammensetzung, Temperatur und Bodenkörper zueinander sind im folgenden nur die charakteristischsten beschrieben; ebenso sind nur wenige typische Röntgenaufnahmen angeführt, um das Verfahren der Röntgenanalyse zu kennzeichnen.

Untersuchung der Bodenkörper bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit des Gases

Bei 510°: Strömungsgeschwindigkeit etwa 0,3 Liter/Stunde.

0,1 g Eisen gaben nach 5 Stunden 0,235 g Bodenkörper.

Gaszusammensetzung = 43,5% CO₂; 41,9% CO; 14,5% N₂. Auf eine Atmosphäre und N₂-freies Gas umgerechnet = 52% CO₂; 48% CO vgl. Fig. 1.

Analyse des Bodenkörpers: 41,9 mg gaben 73,0 mg CO₂; 1,3 mg H₂O²); 24,6 mg Fe₂O₃ = 47,5% C; 41,3% Fe₃O₄; 11,2% Fe.

Röntgenanalyse vgl. Tabelle 1; in der ersten Spalte sind die geschätzten Intensitäten aufgeführt: s. sch. = sehr schwach; sch. = schwach; m = mittel; st. = stark; s. st. = sehr stark.

Tabelle 1

Inten-	sin	Indizierung	Inten-	sin	Indizierung	Inten-	sin	Indizierung
sität	$\theta/2$		sität	$\theta/2$		sität	$\theta/2$	
s. sch.	0,200	Fe ₃ O ₄ (111)	st.	0,476	{ Fe (110) Fe ₃ C (022)	s. sch.	0,762	Fe ₃ O ₄ (622)
s. sch.	0,258	Graphit (002 β)	s. sch.	0,488	Fe ₃ C (211)	sch.	0,783	Fe ₃ C (140)
st.	0,285	Graphit (002)	sch.	0,517	Fe ₃ C (113)	m.	0,823	Fe (211)
m.	0,324	Fe ₃ O ₄ (202)	sch.	0,543	Fe ₃ C (212)	s. sch.	0,830	Fe ₃ C (233)
sch.	0,344	Fe ₃ O ₄ (311 β)	sch.	0,563	Fe ₃ O ₄ (422)	s. sch.	0,838	Fe ₃ C (205)
st.	0,382	Fe ₃ O ₄ (311)	s. sch.	0,591	Fe ₃ O ₄ (440 β)	sch.	0,853	Fe ₃ C (400)
s. sch.	0,400	{ Fe ₃ O ₄ (222) Fe ₃ C (112)	m.	0,598	Fe ₃ O ₄ (511)	sch.	0,862	Fe ₃ O ₄ (642)
			s. sch.	0,632	Fe ₃ O ₄ (521)	sch.	0,870	Fe ₃ C (331)
s. sch.	0,418	Fe ₃ O ₄ (400 β)	st.	0,650	Fe ₃ O ₄ (440)	m.	0,882	Fe ₃ O ₄ (730)
s. sch.	0,432	Fe (110 β)	sch.	0,672	Fe (200)	sch.	0,918	Fe ₃ O ₄ (800)
m.	0,460	{ Fe ₃ O ₄ (400) Fe ₃ C (121)	sch.	0,725	Fe ₃ C (312)	sch.	0,950	Fe (220)
			sch.	0,753	Fe ₃ O ₄ (533)			

Nach dem Auftreten und den Intensitäten der Interferenzen enthält der Bodenkörper in bester Übereinstimmung mit der chemischen Analyse viel Kohlenstoff und Fe₃O₄, und wenig Eisen und Zementit.

¹⁾ A. MITTASCH, Z. Elektrochem. 34 (1928), 832; Z. anorg. u. allg. Chem. 41 (1928), 827.

²⁾ Die H₂O-Ausbeute dieser nach Art der LIEBIG'schen Verbrennung durchgeführten Analyse war nie größer als 1,5 mg und wurde deshalb vernachlässigt.

Entsprechende Ergebnisse gaben Versuche bei 450° und 420°. Stets wenn im Bodenkörper Fe_3O_4 zu finden war, lagen die Kohlendioxydwerte des Endgases, wie in Fig. 1 zu sehen ist, über den Werten für das Fe- Fe_3O_4 -Gleichgewicht.

Um jede Möglichkeit einer nachträglichen Oxydation des Bodenkörpers auszuscheiden, wurde bei einem Versuch bei 500° (Strömungsgeschwindigkeit = etwa 0,3 Liter pro Stunde) der Bodenkörper im Stickstoffstrom aus dem Reaktionsrohr herausgenommen und im Stickstoffstrom umgefüllt und in Mar kröhrchen zur Röntgenaufnahme eingeschmolzen bzw. zur Analyse eingewogen.

Röntgenaufnahme und chemische Analyse ergaben einwandfrei die Anwesenheit von Eisenoxyduloxyd neben Kohlenstoff, Eisen und Zementit.

Der Bodenkörper erwies sich dabei, nachdem er unter Stickstoff herausgenommen worden war, als nichtpyrophor, er blieb an der Luft unverändert und nahm an Gewicht nicht zu.

Bei 585°: Strömungsgeschwindigkeit etwa 0,4 Liter/Stunde.

0,165 g Eisen gaben nach 6 Stunden 0,361 g Bodenkörper.

Gaszusammensetzung: 42,1% CO_2 ; 48,0% CO; 9,9% N_2 . Auf eine Atmosphäre und N_2 -freies Gas umgerechnet = 48,0% CO_2 ; 52% CO.

Analyse des Bodenkörpers: 66,2 mg gaben 135,4 mg CO_2 ; 0,3 mg H_2O ; 32,5 mg Fe_2O_3 = 55,8% C; 44,1% FeO.

Röntgenanalyse: vgl. Tabelle 2; übereinstimmend mit der chemischen Analyse ist überwiegend Kohlenstoff und Eisenoxydul vorhanden, neben sehr wenig Zementit, Eisen und Eisenoxyduloxyd.

Tabelle 2

Intensität	$\sin \theta/2$	Indizierung	Intensität	$\sin \theta/2$	Indizierung
sch.	0,257	Graphit (002 β)	s. sch.	0,595	Fe_3O_4 (511)
st.	0,284	Graphit (002)	st.	0,632	FeO (220)
s. sch.	0,327	Fe_3O_4 (202)	s. sch.	0,650	FeO (440)
sch.	0,351	{FeO (111 β)	s. sch.	0,670	{FeO (113 β)
		{ Fe_3O_4 (311 β)			{Fe (200)
m.	0,386	{FeO (111)	s. sch.	0,726	Fe ₃ C (312)
		{ Fe_3O_4 (311)	m.	0,741	FeO (113)
sch.	0,405	Fe ₃ C (112)	s. sch.	0,753	Fe_3O_4 (533)
		FeO (200 β)	m.	0,775	FeO (222)
st.	0,447	FeO (200)	s. sch.	0,789	{Fe ₃ C (140)
sch.	0,475	{Graphit (110)			{(313)
		{Fe (110)			{Graphit (310)
		{Fe ₃ C (022)	s. sch.	0,825	Fe (211)
		{ Fe_3O_4 (400)	s. sch.	0,838	Fe ₃ C (233)
					{(205)
sch.	0,516	Fe ₃ C (113)	s. sch.	0,852	Fe ₃ C (400)
s. sch.	0,545	Fe ₃ C (212)	s. sch.	0,869	Fe ₃ C (331)
sch.	0,572	{FeO (220 β)	s. sch.	0,881	Fe_3O_4 (730)
		{Graphit (004)	.	0,897	FeO (400)

Das Eisenoxyduloxyd ist wahrscheinlich durch geringen Zerfall des Eisenoxyduls beim Abkühlen entstanden. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, liegen die Interferenzen des FeO völlig normal. Wenn unter diesen Bedingungen nicht reines FeO, sondern Wüstit entsteht, so unterscheidet sich das Kristallgitter des Wüstitts nicht vom Kristallgitter des reinen FeO, wie es auch nach den Untersuchungen von GROEBLER anzunehmen wäre.

In entsprechenden Versuchen konnte stets ab 560 bis 650° FeO im Bodenkörper nachgewiesen werden, wenn die Kohlendioxydwerte des Endgases über den Werten für das Fe-FeO Gleichgewicht lagen.

Bei 700°: Strömungsgeschwindigkeit etwa 0,5 Liter/Stunde.

0,191 g Eisen gaben nach 5 Stunden 0,275 g Bodenkörper.

Gaszusammensetzung: 27,1% CO₂; 62,9% CO; 10% N₂; auf eine Atmosphäre und N₂-freies Gas umgerechnet = 32% CO₂; 68% CO.

Analyse des Bodenkörpers: 86,0 mg gaben 146,0 mg CO₂; 10 mg H₂O; 65,1 mg Fe₂O₃ = 46,3% C; 53,7% Fe.

Die Röntgenanalyse ergab hier, entsprechend durchgeführt wie oben, nur Eisen, Kohlenstoff und Zementitlinien, und nicht das geringste Anzeichen für die Anwesenheit von FeO oder Fe₃O₄.

In entsprechenden Versuchen konnte stets von 660° an kein FeO mehr im Bodenkörper nachgewiesen werden. Die Existenzgrenzen für FeO konnten also in bester Übereinstimmung mit den SCHENCK-schen Beobachtungen bestätigt werden.

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Gaszusammensetzung

Wie zahlreiche Messungen (vgl. Fig. 1) zeigen, liegen unter 660° die Werte für die Gaszusammensetzung ziemlich regellos zwischen den Linien der Kohlungsgleichgewichte und den Linien der Gleichgewichte über Eisen und Eisenoxydul bzw. -oxyduloxyd. Die Werte schwanken im wesentlichen mit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

z. B. bei 455°: etwa 0,7 Liter/Std. 58,5% CO₂; 41,5% CO
 „ 0,6 Liter/Std. 59,0% CO₂; 41,0% CO
 „ 0,5 Liter/Std. 61,5% CO₂; 38,5% CO
 „ 0,4 Liter/Std. 63,0% CO₂; 37,0% CO
 „ 0,3 Liter/Std. 74,0% CO₂; 26,0% CO.

Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten blieben die Kohlendioxydwerte unter den Werten für die Eisen-Eisenoxydul- bzw. -oxyduloxydgleichgewichte; z. B. bei 450° bei Strömungsgeschwindigkeiten von über 0,8 Liter/Std. bei 500 bis 650° von über 1,5 Liter/Std.;

bei 700° von über 1,2 Liter/Std. Bei diesen Bedingungen wurde im Bodenkörper nur Eisen und Zementit gefunden.

Die Beständigkeit des Zementits wurde in mehreren Versuchen erwiesen, z. B.: Ein Präparat, das bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1,5 Liter/Std. bei 450° dargestellt worden war, und im Röntgenbild nur Kohlenstoff- und Zementitlinien zeigte, wurde im Stickstoffstrom 2 Stunden lang auf 450° erhitzt.

Das Präparat wog vor dem Versuch 154,7 mg und enthielt laut Analyse 17,7% Fe = 19,0% Fe_3C ; es wog nach dem Versuch 155,2 mg und enthielt laut Analyse 18,0% Fe = 19,3% Fe_3C .

Bestand und Zusammensetzung waren also innerhalb der Fehlergrenze identisch geblieben. Das Röntgenbild war unverändert. Wie vorher fehlte die Interferenz bei $\sin \vartheta/2 = 0,827$ [Fe(211)], während $\sin \vartheta/2 = 0,835$ [$\text{Fe}_3\text{C}(233)$] stark vertreten war: das sicherste Zeichen, daß keine bemerkenswerten Mengen Eisen entstanden waren.

Die gleiche Menge des Präparates hatte bei seiner Darstellung zuletzt noch innerhalb 2 Stunden 20 mg Kohlenstoff abgeschieden. Die im Präparat enthaltenen 29,5 mg Fe_3C können bei vollständigem Zerfall nur 2 mg Kohlenstoff abscheiden, hätten also innerhalb 2 Stunden mehrmals zerfallen müssen.

Es ist danach ausgeschlossen, daß der abgeschiedene Kohlenstoff durch den Zementitzerfall geliefert wird.

Das kohlenstoffreiche Eisencarbid Fe_2C

Bei 320° und bei 275° wurde über reines Eisenoxyd Kohlenoxyd geleitet. Die Einwirkung ging sehr langsam vor sich, z. B. gaben bei 320° 0,187 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,132$ g Fe nach 30 Stunden 0,205 g Bodenkörper, der aber neben Kohlenstoff und Eisenkohlenstoffverbindungen immer noch 9,5% Sauerstoff enthielt = 34,4% Fe_3O_4 . Das Präparat wurde, da es pyrophor war, unter Stickstoff aus dem Reaktionsgefäß herausgenommen.

Im Röntgenbild zeigten alle Präparate Linien des Fe_3O_4 und des Fe_3C , aber deutlich daneben noch Linien eines fremden Gitters. Eine Aufnahme sei als Beispiel angeführt. Die unbekannten Linien sind mit x bezeichnet.

Die deutlichen Linien bei $\sin \vartheta/2 = 0,445, 0,626, 0,704$ und $0,777$ lassen sich nicht einer bekannten Eisensauerstoff- oder Eisenkohlenstoffverbindung zuordnen, ebenso lassen sich bei einer Reihe weiterer Linien die auffallenden Intensitätsverhältnisse und die etwas verschobene Lage nicht anders erklären als durch die Annahme, daß noch ein unbekanntes Kristallgitter zur Interferenz kommt.

Tabelle 3

Inten-sität	sin $\theta/2$	Indizierung	BRILL u. MARK	Inten-sität	sin $\theta/2$	Indizierung	BRILL u. MARK
s. sch.	0,326	Fe ₃ O ₄ (202)		s. sch.	0,604	Fe ₃ O ₄ (511)	
m.	0,390	Fe ₃ O ₄ (311)		m.	0,626	x	
sch.	0,406	Fe ₃ C (112)		sch.	0,660	{ Fe ₃ O ₄ (440) x	
m.	0,427	{ Fe ₃ C (022β) x ¹⁾	0,424	sch.	0,704	x	0,701
m.	0,445	x	0,457	s. sch.	0,724	Fe ₃ C (312)?	
st.	0,472	{ Fe ₃ C (022) x	0,479	s. sch.	0,777	x	0,779
sch.	0,486	Fe ₃ C (211)		m.	0,797	x	0,804
sch.	0,508	Fe ₃ C (113)				{ Fe ₃ C (140)? (313)	
s. sch.	0,536	x?	0,533	m.	0,828	{ Fe ₃ C (233)? (205)	
s. sch.	0,576	Fe ₃ C (004)?		sch.	0,856	x	0,828
				sch.	0,868	Fe ₃ C (400)	
				sch.		Fe ₃ C (331)	

Die meisten vorläufig mit *x* bezeichneten Linien stimmen überein mit intensiven Linien, die BRILL und MARK²⁾ beim Abbau von Fe(CN)₂ fanden, und in denen sie in Übereinstimmung mit MITTASCH³⁾ Interferenzen eines unbekannten Karbides vermuten. Die Werte von BRILL und MARK sind in der vierten Spalte aufgeführt. Weiter fanden bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Eisenoxyd GLUUD und Mitarbeiter⁴⁾ unter den gleichen Versuchsbedingungen, durch Analyse der Abscheidungsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs, und durch Abbau des Produktes mit Wasserstoff, daß bei diesen tiefen Temperaturen ein kohlenstoffreicheres Eisenkarbid entsteht, das bei höheren Temperaturen unbeständig wird. Zu demselben Ergebnis kommen FRANZ FISCHER und H. BAHR⁵⁾.

Wir nehmen somit an, daß die gefundenen Interferenzen diesem Karbid zugehören, und übernehmen die Formel Fe₂C, die GLUUD ableitet.

Wenn die Kohlenstoffabscheidung durch den Zerfall dieses Karbides bewirkt wird, muß dieses, wie oben gezeigt wurde, bei Temperaturen über 400°, bei denen die Kohlenstoffabscheidung rasch verläuft,

¹⁾ Hier und in ähnlichen Fällen ist die Intensität der Interferenz so groß oder ihre Lage so verändert, daß vermutet wird, daß nicht nur die Interferenz des Fe₃C vorliegt, sondern zugleich eine Interferenz des unbekannten Gitters.

²⁾ BRILL u. MARK, Z. physik. Chem. **133** (1928), 443.

³⁾ A. MITTASCH u. E. KUSS, Z. Elektrochem. **34** (1928), 159.

⁴⁾ GLUUD u. Mitarbeiter, Ber. **62** (1929), 2483; Berichte d. Ges. f. Kohlentechnik **3** (1930), 40.

⁵⁾ F. FISCHER u. H. BAHR, Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle **8**, S. 265.

so schnell zerfallen, daß es bei unseren Abkühlungsgeschwindigkeiten sich schon vollständig zersetzen konnte. Dementsprechend fanden wir das Karbid auch nicht bei unserer Untersuchung der über 400° dargestellten Bodenkörper. Es ist so auch zu verstehen, daß das Karbid von TUTIYA¹⁾ nicht gefunden wurde, der kürzlich gleichfalls die Produkte des Kohlenoxydzerfalls an Eisen untersuchte, und stets über 380° arbeitete. Bei 320° und 275° ist die Kohlenstoffabscheidung dagegen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, unvergleichlich geringer.

Die Kohlenstoffabscheidung betrug bei unseren Versuchen pro Stunde an je 0,2 g Eisen im Bodenkörper bei rascher Strömungsgeschwindigkeit

250°	0,5 mg
320°	1,6 "
420°	26,0 "
450°	55 "
500°	70 "

Diese Zahlen geben ein ungefähres Maß für die Zerfallsgeschwindigkeit des Fe₂C.

Oxaustenit

Um die Bodenkörper auf das Vorhandensein von Oxaustenit zu prüfen, wurden mehrere Versuche bei etwa 700° durchgeführt. Wenn die Gasanalysen mehrere Stunden lang Kohlendioxydwerte gaben, die nach den SCHENCK'schen Gleichgewichten im Oxaustenitfeld lagen, wurde das Reaktionsrohr, während das Kohlenoxyd weiterströmte, am hinteren Ende geöffnet und durch Kippen des Ofens das Schiffchen mit dem Bodenkörper sofort in Wasser gestürzt. Einmal wurde auch in flüssigem Stickstoff (98%ig) abgeschreckt.

Die Kohlendioxydwerte betrugen z. B., noch kurz vor dem Abschrecken gemessen, auf stickstoffsreiches Gas und Atmosphärendruck umgerechnet bei 680°: 39,0% CO₂; 61% CO; bei 708° 31% CO₂; 69% CO (vgl. Fig. 1).

Die chemische Analyse ergab stets nur Spuren Sauerstoff; z. B. 54,6 mg gaben 72,0 mg CO₂; 0,8 mg H₂O und 48,6 mg Fe₂O₃ = 36,0% C; 62,3% Fe.

Ebenso zeigte die Röntgenanalyse nur sehr geringe Mengen Eisenoxyduloxyd, die durch geringfügige Oxydation beim Herausstürzen entstanden sein dürften. Weiter ergab die Röntgenanalyse neben Kohlenstoff sehr viel Zementit und α -Eisen. γ -Eisen, „Austenit“ war nicht zu erkennen. (Seine stärksten Interferenzen fallen mit sehr schwachen Interferenzen des Zementits zusammen, so daß eine ganz geringe Beimengung nicht erkennbar wäre.)

Die Linien des Eisens lagen vollkommen normal, eine Verschiebung war nicht eingetreten, wie durch Vermessung des Abstandes von

¹⁾ TUTIYA, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Abstracts) 2 (1929), 76; Chem. Zbl. 1930 I, 481.

Fe (110) zu benachbarten Fe₃C (113) sicher nachgewiesen wurde. Danach war auch die tetragonale Phase des α -Martensits¹⁾ nicht vorhanden.

Dagegen war Fe (110) etwas verbreitert, was möglicherweise auf das gestörte Eisengitter eines sehr C-armen β -Martensits deuten könnte. Doch waren hier wie stets bei höheren Versuchstemperaturen die Fe-Interferenzen stark in Punkte aufgelöst, infolge Bildung größerer Eisenkristalle, so daß kleine Aufweitungen nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen waren.

Es ist aber auch möglich, daß das durch den abgeschiedenen Kohlenstoff feinverteilte Pulver des Bodenkörpers von der Abschreckflüssigkeit nicht rasch genug benetzt wird, um den Zerfall des Oxaustenits zu vermeiden.

Wenn in dem Bodenkörper bei diesen Bedingungen Oxferrit entsteht, so muß dieser gleichfalls ein von α -Eisen nicht verschiedenes Kristallgitter besitzen. Da sein Sauerstoffgehalt nach SCHENCK²⁾ nur 0,4% beträgt, ist dies durchaus möglich. Eine Verschiebung der Lage der Linien des Eisengitters zu größeren $\sin \vartheta/2$ -Werten durch Aufnahme von Sauerstoff, wie sie GROEBLER und OBERHOFFER⁴⁾ fanden konnten wir jedenfalls nicht beobachten.

Es wurde schließlich der Bodenkörper des Benzinzerfalls an Eisen bei 700°⁴⁾ in derselben Versuchsanordnung untersucht. Der Benzindampf wurde mit sauerstofffreiem Stickstoff übergeleitet. Der Bodenkörper enthielt neben Kohlenstoff und Eisen gleichfalls als Hauptbestandteil Zementit.

Herrn Professor KARL HERRMANN möchten wir für die freundliche Überlassung der Röntgen-Apparatur auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

¹⁾ S. KURDJUMOW, Z. Physik **55** (1929), 187 bzw. KOTARÔ HONDA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. University (I) **18** (1929), 503.

²⁾ R. SCHENCK, Z. anorg. u. allg. Chem. **182** (1929), 97; nach W. KRINGS u. J. KEMPKENS, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 313 sogar nur etwa 0,1%.

³⁾ GROEBLER u. OBERHOFFER, vgl. I. c.

⁴⁾ Vgl. U. HOFMANN, B. **61** (1929), 1186.

Berlin, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juni 1930

